

## BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-223027

(43)Date of publication of application : 08.08.2003

(51)Int.Cl.

G03G 15/00  
C08F 20/00  
C08G 18/40  
C08K 3/00  
C08K 5/29  
C08L 61/20  
C08L 83/04  
F16C 13/00  
G03G 15/02  
G03G 15/08  
G03G 15/16  
G03G 21/06  
G03G 21/10

(21)Application number : 2002-020486

(71)Applicant : TOKAI RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 29.01.2002

(72)Inventor : ARIMURA SHOJI  
OKUDA HIROBUMI  
YOSHIDA YUMA

## (54) CONDUCTIVE MEMBER FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive member for electrophotographic apparatus having little bleeding of a modified silicone oil and having both of proper strength and flexibility.

SOLUTION: The conductive member for electrophotographic apparatus is characterized in that a conductive functional part is constituted by using a conductive composition having the following components (A) to (C) as essential components. They are: (A) a block copolymer having a structural unit derived from a silicone polymer having an azo group in the molecular structure and a structural unit derived from an acrylic monomer; (B) modified silicone oil and (C) a conductive agent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The conductive member for electrophotography devices characterized by constituting the electric conduction functional division using the conductive constituent which uses following (A) - (C) as an indispensable component.

(A) The block copolymer which has the structural unit guided from the silicone polymer which has azo in the molecular structure, and the structural unit guided from an acrylic monomer.

(B) Denaturation silicone oil.

(C) Electric conduction agent.

[Claim 2] The conductive member for electrophotography devices according to claim 1 by which the blending ratio of coal of the above (B) is set up within the limits of the 4 - 100 weight section to the 100 weight sections (above-mentioned [ A ]).

[Claim 3] The conductive member for electrophotography devices according to claim 1 or 2 by which the glass transition temperature of the structural unit guided from an acrylic monomer in the block copolymer of the above (A) is set up within the limits of -15-60 degrees C.

[Claim 4] The conductive member for electrophotography devices given in any 1 term of claims 1-3 by which the weight ratio of the structural unit (a) guided from the silicone polymer in the block copolymer of the above (A) which has azo in the molecular structure, and the structural unit (b) guided from an acrylic monomer is set up within the limits of (a)/(b) = 10 / 90 - 60/40.

[Claim 5] The conductive member for electrophotography devices given in any 1 term of claims 1-4 in which the above-mentioned conductive constituent contains the cross linking agent in addition to above-mentioned (A) - (C).

[Claim 6] On the other hand, isocyanate and amino resin come out at least, and the above-mentioned cross linking agent is a certain conductive member for electrophotography devices according to claim 5.

[Claim 7] The conductive member for electrophotography devices according to claim 5 or 6 whose denaturation silicone oil of the above (B) is the above-mentioned cross linking agent and the thing which reacts.

[Claim 8] The conductive member for electrophotography devices given in any 1 term of claims 1-7 currently formed using the conductive constituent given in a claim with which the conductive member for electrophotography devices is the conductive roll with which at least one layer was formed in the peripheral face of an axis, and the surface corresponds.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the conductive member for electrophotography devices used for belt members, such as blade members, such as conductive rolls, such as a development roll, an electrification roll, a transfer roller, a toner supply roll, an electric discharge roll, a feed roll, a conveyance roll, and a cleaning growl, a development blade, an electrification blade, and a cleaning blade, an imprint belt, and a middle imprint belt, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] That by which the innermost layer was formed in the peripheral face of an axis, the interlayer was conventionally formed in the peripheral face as conductive rolls, such as a development roll, for example, and the surface was further formed in the peripheral face is used. And as a charge of surface material of the above-mentioned conductive roll, the conductive constituent which uses a silicone graft acrylic polymer as a principal component is used, for example. However, with the conductive roll which comes to form a surface using the conductive presentation which uses the above-mentioned silicone graft acrylic polymer as a principal component, if there are too few contents of the silicone component of a silicone graft acrylic polymer, the description of an acrylic component will appear too much and surface hardness will become hard too much. Therefore, while roll running torque goes up and a stick slip and JITA (roller jump phenomenon) arise, there is a difficulty that the clearness of image quality is missing. Then, if the content of the silicone component of a silicone graft acrylic polymer is increased in order to prevent these, the weakness of the reinforcement which a silicone component has will appear too much, the reinforcement of a surface paint film will fall, and fault, like a paint film tear and a roll edge can be deleted will occur in a durability test.

[0003] Therefore, the increase of the flexibility of a surface paint film and the conductive roll which aimed at improvement in image quality are proposed by adding denaturation silicone oil to a silicone graft acrylic polymer.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, as the above-mentioned silicone graft acrylic polymer is shown in drawing 5, since it is the structure in which the silicone side chain B carried out graft association at the acrylic principal chain A, denaturation silicone oil C is unevenly distributed in the silicone side chain B according to research of this invention persons. Therefore, a silicone graft acrylic polymer and compatibility with denaturation silicone oil C worsen, and originally, while denaturation silicone oil C has not constructed a bridge among both who should do a joint use pons by the cross linking agent, it remains. Consequently, in the long-term sensitized material contamination trial, denaturation silicone oil C non-constructed a bridge carried out bleed out, image fault arose, or reinforcement fell in the long-term durability test, and it became clear that fault, like the edge front face of a roll can be deleted occurs.

[0005] This invention was made in view of such a situation, denaturation silicone oil oozes, and there is little \*\* and it sets offer of the conductive member for electrophotography devices equipped with the both sides of moderate reinforcement and flexibility as the purpose.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the conductive member for electrophotography devices of this invention takes the configuration that the electric conduction functional division is constituted, using the conductive constituent which uses following (A) - (C) as an indispensable component.

(A) The block copolymer which has the structural unit guided from the silicone polymer which has azo in

the molecular structure, and the structural unit guided from an acrylic monomer.

(B) Denaturation silicone oil.

(C) Electric conduction agent.

[0007] That is, denaturation silicone oil oozed, this invention persons had little \*\*, and they repeated research wholeheartedly centering on the conductive constituent which constitutes the electric conduction functional division so that they may get the conductive member for electrophotography devices equipped with the both sides of moderate reinforcement and flexibility. And the structural unit a guided from an acrylic monomer as shown in drawing 6 (acrylic chain) If the block acrylic silicone polymer (block copolymer) of the block structure which the structural unit (silicone chain) b guided from the silicone polymer which has azo in the molecular structure connected in the shape of a straight chain is used Even when denaturation silicone oil c is used together, as a result of the concordance of the denaturation silicone oil c to the whole block copolymer becoming good and the compatibility of a block copolymer and denaturation silicone oil c improving, it found out that the desired end could be attained and this invention was reached.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Below, the gestalt of operation of this invention is explained in detail.

[0009] The electric conduction functional division is constituted using the conductive constituent with which the conductive member for electrophotography devices of this invention uses a block copolymer (A component), specific denaturation silicone oil (B component), and a specific electric conduction agent (C component) as an indispensable component.

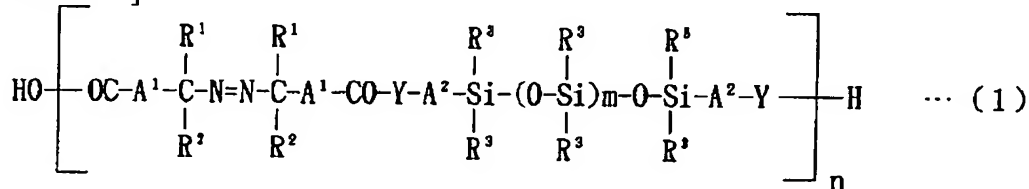
[0010] In addition, in this invention, in a conductive roll, the conductive layer (preferably surface) part is said, in the case of a blade member, the conductive member for electrophotography devices says the blade part at the tip etc., and, as for an electric conduction functional division, in the case of an imprint belt, a surface imprint layer etc. is said.

[0011] What has the structural unit guided as the above-mentioned specific block copolymer (A component) from the silicone polymer which has azo in the molecular structure, and the structural unit guided from an acrylic monomer is used.

[0012] Especially as a silicone polymer (henceforth an "azo content silicone polymer") which has azo in the above-mentioned molecular structure, it does not limit and what is expressed with the following general formula (1) is raised.

[0013]

[Formula 1]



〔式中、R<sup>1</sup> は低級アルキル基を表し、R<sup>2</sup> は低級アルキル基またはシアノ基を表し、R<sup>3</sup> は低級アルキル基またはフェニル基を表す。但し、R<sup>1</sup> ~ R<sup>3</sup> は互いに同一であっても異なってもよい。また、A<sup>1</sup> は酸素原子を有していてもよい低級アルキレン基を表し、A<sup>2</sup> は酸素原子および芳香環の少なくとも一方を有していてもよい低級アルキレン基を表す。但し、A<sup>1</sup> および A<sup>2</sup> は互いに同一であっても異なってもよい。そして、Y は NH または O を表し、n は自然数を表し、m は 0 または自然数を表す。〕

[0014] It sets to the above-mentioned general formula (1), and is R1 -R3. As a low-grade alkyl group expressed, the alkyl group of carbon numbers 1-6 may be raised, and these may also be the shape of a straight chain, the shape of branching, and annular any, for example. Specifically, they are a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, and tert. - Butyl, sec-butyl, n-pentyl radical, an isopentyl radical, a neopentyl radical, tert - Pentyl radical, 3, and 3-dimethyl butyl, 1, and 1-dimethyl butyl, 1-methyl pentyl radical, n-hexyl group, an iso hexyl group, a cyclo propyl group, a

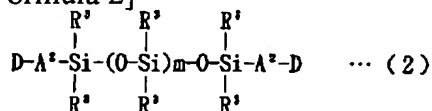
cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, etc. are raised. Moreover, A1 As a low-grade alkylene group which may have the oxygen atom expressed for example, when the alkylene group of carbon numbers 1-6 may be raised, and these may also be any of the shape of a straight chain, and branching and the oxygen atom is minded One or more pieces and 1-5 things which it has 1-3 pieces more preferably are preferably raised to the location of the end of the above-mentioned low-grade alkylene group, or the arbitration in a chain in a -O-radical. Specifically A methylene group, ethylene, a propylene radical, a butylene radical, 2-methyl propylene radical, pentene radical, 2, and 2-dimethyl propylene radical, 2-ethyl propylene radical, a hexylene radical, a -O-CH<sub>2</sub>-radical, a -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-radical, - A CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-radical, a -CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-radical, a -CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>-radical, a -CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>-radical, etc. are raised. Furthermore, A2 As a low-grade alkylene group which may have at least one side of the oxygen atom and ring which are expressed for example, when the alkylene group of carbon numbers 1-10 may be raised, and these may be the shape of a straight chain, the shape of branching, and annular any and it has the oxygen atom A -O-radical in the location of the end of the above-mentioned low-grade alkylene group, or the arbitration in a chain One or more pieces, Preferably, when what it has 1-3 pieces more preferably is raised and it has the ring further, 1-5 things which have rings, such as a phenylene group and a diphenylene radical, are raised to the location of the end of the above-mentioned low-grade alkylene group, or the arbitration in a chain. Specifically A methylene group, ethylene, a propylene radical, a butylene radical, 2-methyl propylene radical, pentene radical, 2, and 2-dimethyl propylene radical, 2-ethyl propylene radical, a hexylene radical, a cyclo propylene radical, a cyclo pentene radical, A cyclo hexylene radical, a -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-radical, O-xylene - alpha and alpha'-diyl radical, - An O-CH<sub>2</sub>-radical, a -O-CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>-radical, a -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-radical, - A CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-radical, a -CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>-radical, a -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>-radical, a -CH<sub>2</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-radical, etc. are raised.

[0015] As average molecular weight of the above-mentioned azo content silicone polymer If what has the few number of azoes will exist mostly inevitably, and the generation effectiveness of a block copolymer will fall, if average molecular weight is too small, and it stops showing an original function and average molecular weight is too large conversely Manufacture of a block copolymer not only takes time amount, but the solubility over the solvent of a compound falls. since the fault of it being necessary to perform a copolymerization reaction by low concentration since the viscosity of a solution also increases, and conversion with an acrylic monomer falling is produced -- as number average molecular weight (Mn) -- usually -- 3000-200,000 -- the thing of the range of 8000-150,000 is used preferably.

[0016] The above-mentioned azo content silicone polymer can be manufactured according to the approach of a publication to JP,4-372675,A. That is, it can obtain by making the diamine which has the polysiloxane segment expressed with the following general formula (2) or a diol compound, and the azo content dibasic-acid dihalide expressed with the following general formula (3) react under existence of a basic catalyst among a suitable solvent.

[0017]

[Formula 2]

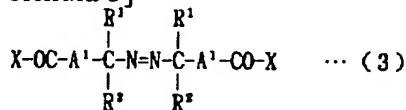


[式中、DはNH<sub>2</sub>またはOHを表し、R<sup>1</sup>、A<sup>2</sup> およびmは前記と同様である

。]

[0018]

[Formula 3]



[式中、Xはハロゲン原子を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> およびA<sup>1</sup> は前記と同様である。

]

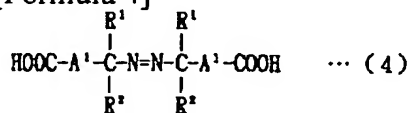
[0019] In the above-mentioned general formula (3), a fluorine, chlorine, a bromine, iodine, etc. are raised as a halogen atom expressed with X.

[0020] Moreover, the above-mentioned azo content silicone polymer can also be manufactured according to

the approach of a publication to JP,6-93100,A, JP,6-322089,A, etc. That is, it can obtain also by making the diamine which has the polysiloxane segment expressed with the above-mentioned general formula (2) or a diol compound, and the azo content dibasic acid expressed with the following general formula (4) react under existence of a basic catalyst among a suitable solvent using a dehydrating agent.

[0021]

[Formula 4]



[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> およびA<sup>1</sup> は前記と同様である。]

[0022] As the above-mentioned basic catalyst, they are metal hydrides, such as organic amines, such as triethylamine, diisopropyl ethylamine, N,N-dimethylaniline, a piperidine, a pyridine, 4-dimethylaminopyridine, 1, a 5-diaza cyclo [4.3.0] nona-5-en, 1, a 8-diaza cyclo [5.4.0] undeca-7-en, tree n butylamine, and N-methyl morpholine, and sodium hydride, n-butyl lithium, and tert, for example. - Basic alkali metal compounds, such as butyl lithium, are raised.

[0023] In this invention, the above-mentioned acrylic monomer is the meaning not only including an acrylic acid and its derivative but a methacrylic acid and its derivative. As such an acrylic monomer, for example An acrylic acid, a methyl acrylate, An ethyl acrylate, acrylic-acid octyl, acrylic-acid dodecyl, 2-ethylhexyl acrylate, Acrylic-acid propyl, acrylic-acid n-butyl (nBA), isobutyl acrylate (iBA), Acrylic-acid sec-butyl, acrylic-acid tert-butyl, an acrylic acid 2, 2-dimethyl propyl, Acrylic-acid cyclohexyl, acrylic-acid-2-tert-buthylphenyl, Acrylic-acid 2-naphthyl, acrylic-acid phenyl, acrylic-acid 4-methoxyphenyl, Acrylic-acid 2-methoxycarbonyl phenyl, acrylic-acid 2-ethoxycarbonyl phenyl, Acrylic-acid 2-chlorophenyl, acrylic-acid 4-chlorophenyl, acrylic-acid benzyl, Acrylic-acid 2-cyano benzyl, acrylic-acid 4-cyanophenyl, acrylic-acid p-tolyl, Acrylic-acid iso nonyl, acrylic-acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate, Acrylic-acid 2-hydroxy butyl, acrylic-acid 2-cyano ethyl, acrylic-acid 3-OKISA butyl, A methacrylic acid, a methyl methacrylate (MMA), ethyl methacrylate (EMA), Methacrylic-acid octyl, methacrylic-acid dodecyl, 2-ethylhexyl methacrylate, Methacrylic-acid propyl, n-butyl methacrylate (nBMA), methacrylic-acid isobutyl (iBMA), Methacrylic-acid sec-butyl, methacrylic-acid tert-butyl, a methacrylic acid 2, 2-dimethyl propyl, Cyclohexyl methacrylate, methacrylic-acid-2-tert-buthylphenyl, Methacrylic-acid 2-naphthyl, methacrylic-acid phenyl, methacrylic-acid 4-methoxyphenyl, Methacrylic-acid 2-methoxycarbonyl phenyl, methacrylic-acid 2-ethoxycarbonyl phenyl, Methacrylic-acid 2-chlorophenyl, methacrylic-acid 4-chlorophenyl, Methacrylic-acid benzyl, methacrylic-acid 2-cyano benzyl, methacrylic-acid 4-cyanophenyl, Methacrylic-acid p-tolyl, methacrylic-acid iso nonyl, methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl methacrylate, methacrylic-acid 2-hydroxy butyl, Methacrylic-acid 2-cyano ethyl, methacrylic-acid 3-OKISA butyl, gamma-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, Acrylamide (AA), butyl acrylamide, N,N-dimethylacrylamide, Piperidyl acrylamide, methacrylamide, 4-carboxyphenyl methacrylamide, 4-methoxy carboxyphenyl methacrylamide, methyl chloro acrylate, Ethyl-alpha-chloro acrylate, propyl-alpha-chloro acrylate, Isopropyl-alpha-chloro acrylate, methyl-alpha-fluoro acrylate, Butyl-alpha-butoxycarbonyl methacrylate, butyl-alpha-cyanoacrylate, methyl-alpha-phenyl acrylate, ISOBO nil acrylate, ISOBO nil methacrylate, diethylamino ethyl methacrylate, etc. are raised. And the structural unit to which one sort of these acrylic monomer is guided from the above-mentioned acrylic monomer when a polymerization or two sorts or more copolymerize is constituted.

[0024] And the block copolymer which has the structural unit guided from the above-mentioned azo content silicone polymer and the structural unit guided from an acrylic monomer can be obtained by making into a polymerization initiator the azo content silicone polymer expressed for example, with the above-mentioned general formula (1), and carrying out the polymerization of the above-mentioned acrylic monomer.

[0025] Especially as a describing [ above ] polymerization method, it does not limit and a solution polymerization method, a bulk polymerization method, a suspension-polymerization method, an emulsion-polymerization method, etc. are raised. Moreover, although especially polymerization temperature is not limited, since advance of a polymerization will become slow since there is little decomposition of azo if too low, decomposition of azo will increase and control of a polymerization will become difficult if too high, it is usually preferably chosen from the range of 60-130 degrees C suitably 20-150 degrees C. Although polymerization time amount changes with classes, concentration, etc. of polymerization temperature, the azo content silicone polymer used for a polymerization, and an acrylic monomer, it is usually 5 - 10 hours

preferably for 3 to 100 hours. In addition, in case a polymerization reaction is performed, a chain transfer agent may be added if needed and molecular weight may be prepared. As the above-mentioned chain transfer agent, lauryl mercaptan, an octyl mercaptan, butyl mercaptan, 2-methyl KAPUTO ethanol, n-butyl thioglycolate, etc. are raised, for example.

[0026] It is desirable especially desirable to set up within the limits of (a)/(b) = 10 / 90 - 60/40, and the weight ratio of the structural unit (a) guided from the azo content silicone polymer in the above-mentioned block copolymer (A component) and the structural unit (b) guided from an acrylic monomer is within the limits of (a)/(b) = 20 / 80 - 40/60. These can realize an azo content silicone polymer and an acrylic monomer by setting it as above-mentioned rate (a)/(b), respectively. That is, [the structural unit (b) guided from an acrylic monomer exceeds 90], [ whose structural unit (a) guided from an azo content silicone polymer is less than ten ] The amount of the structural unit (b) relatively guided from an acrylic monomer increases too much. There is a possibility that the low surface energy nature and toner electrification nature which a silicone component has may decrease. Conversely, [the structural unit (b) guided from an acrylic monomer is less than 40], [ whose structural unit (a) guided from an azo content silicone polymer exceeds 60 ] It is because there is a possibility that the amount of the structural unit (b) relatively guided from an acrylic monomer may decrease too much, and the reinforcement which an acrylic component has, and electric discharge nature may decrease.

[0027] Thus, it is desirable especially desirable that number average molecular weight ( $M_n$ ) is set up within the limits of 10,000-100,000, and the specific block copolymer (A component) obtained is within the limits of 20,000-70,000. Moreover, it is desirable especially desirable to be set up within the limits of 10,000-300,000, and weight average molecular weight ( $M_w$ ) is within the limits of 20,000-100,000.

[0028] Moreover, in the above-mentioned specific block copolymer (A component), it is desirable especially desirable to set up within the limits of -15-60 degrees C, and the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the structural unit (henceforth "an acrylic polymer part") guided from an acrylic monomer is within the limits of 0-45 degrees C. That is, it is because adhesiveness and coefficient of friction become it large that the glass transition temperature of the above-mentioned acrylic polymer part is less than -15 degrees C, so a block copolymer (A component) becomes hard too much, a roll does not rotate smoothly or there is a possibility that the problem of a click occurring may arise, at the time of a start, when toner filming arises, the inclination for a copy image to worsen is seen and 60 degrees C is exceeded conversely.

[0029] A setup of the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the above-mentioned acrylic polymer part can be performed by setting up the weight ratio of each acrylic monomer according to the following Fox type. In addition, the above-mentioned glass transition temperature ( $T_g$ ) can be measured according to DSC (differential scanning calorimetry) or the  $\Delta$  peak of dynamic viscoelasticity.

[0030]

[Equation 1]  $1/T_g = (W_1 / T_{g1}) + (W_2 / T_{g2}) + \dots + (W_m / T_{gm})$

$W_1 + W_2 + \dots + W_m = 1$  expresses the glass transition temperature of an acrylic polymer part among a +  $W_m = 1$  [type, and  $T_{g1}$ , and  $T_{g2}$ , ...,  $T_{gm}$  express the glass transition temperature of each acrylic monomer. Moreover,  $W_1$ , and  $W_2$ , ...,  $W_m$  The weight ratio of each acrylic monomer is expressed. ]

[0031] The denaturation silicone oil (B component) used with the above-mentioned specific block copolymer (A component) means the silicone oil which has the denaturation radical in which a joint use pons with the OH radical contained in A component is possible. That is, by using denaturation silicone oil (B component) with the above-mentioned block copolymer (A component), denaturation silicone oil (B component) is introduced between block copolymers (A component), rubber elasticity arises, and a front face becomes flexible. When it uses for the surface of a conductive roll etc., while the outstanding toner electrification nature and a toner mold-release characteristic can be acquired and slipping nature also improves, it depends and rubs against a stick slip and stops consequently, also generating a sound and JITA.

[0032] As the above-mentioned denaturation silicone oil (B component), there is especially no limitation, for example, carbinol denaturation silicone oil, amino denaturation silicone oil, carboxyl denaturation silicone oil, mercapto denaturation silicone oil, epoxy denaturation silicone oil, meta-chestnut ROKISHI denaturation silicone oil, phenol denaturation silicone oil, etc. are raised. These are independent, or are combined two or more sorts and used. The carbinol denaturation silicone oil from the point of excelling also in compatibility with the isocyanate which is excellent in compatibility with the above-mentioned block copolymer (A component), and is used as a cross linking agent especially, reacting with isocyanate, becoming a joint use pons, and bleeding not arising, amino denaturation silicone oil, and carboxyl denaturation silicone oil are desirable. Moreover, as a denaturation gestalt of the above-mentioned denaturation silicone oil (B component), a side-chain mold, a both-ends mold, a piece end mold, and a side-



chain both-ends mold are both-ends molds desirable especially preferably.

[0033] The thing of 1,000-20,000 within the limits is [ number average molecular weight ] desirable especially desirable, and the above-mentioned denaturation silicone oil (B component) is within the limits of 1,500-10,000. That is, it is because there is a possibility that a joint use pons with a block copolymer (A component) is not well made as the number average molecular weight of the above-mentioned denaturation silicone oil (B component) is less than 1,000, but it is because oil carries out bleeding and pollutes, compatibility with a block copolymer (A component) will get worse if 20,000 is exceeded, and separation of oil may arise.

[0034] It is desirable especially desirable to set up within the limits of the four to 100 section to the above-mentioned block-copolymer (A component) 100 weight section (for it to abbreviate to the "section" below), and the blending ratio of coal of the above-mentioned denaturation silicone oil (B component) is within the limits of the ten to 50 section. That is, it is because there is a possibility that compatibility with a block copolymer (A component) may get worse, and oil may dissociate when the rubber elasticity obtained by the joint use pons with a block copolymer (A component) as the blending ratio of coal of the above-mentioned denaturation silicone oil (B component) is the less than 4 sections is inadequate, flexibility is missing, the inclination for electrification nature to be also inferior is seen and it exceeds the 100 sections conversely.

[0035] The following two are raised as a typical process of the above-mentioned denaturation silicone oil (B component).

[0036] [Re-equilibration reaction] For example, amino denaturation silicone oil and carboxy denaturation silicone oil can compound a random copolymer, when a silicon atomic number carries out predetermined time maintenance of dimethyl SAIKURIKKUSU (annular solid) of about 3-5, or the straight chain-like dimethylsiloxane oligomer at the bottom of existence of an acid or an alkali system catalyst, and predetermined temperature and performs a re-equilibration reaction, the siloxane oligomer of the shape of annular [ containing these functional groups (organic radical) ], or a straight chain, and.

[0037] [Addition reaction] How to remove a superfluous raw material, a volatile component, a solvent, etc. after carrying out the predetermined time addition reaction of the organic compound which has an alkenyl radical in the poly methyl hydrogen siloxane at predetermined temperature using catalysts, such as a platinum system.

[0038] Moreover, it is also possible to compound by condensation-polymerization reactions (dehydration, dealcoholization, dechlorination, etc.) etc. in addition to the above-mentioned approach.

[0039] As an electric conduction agent (C component) used with the block copolymer (A component) and denaturation silicone oil (B component) of the above-mentioned specification, an electric conduction agent inorganic pigment type [ , such as conductive titanium oxide, a conductive zinc oxide, conductive carbon, conductive tin oxide, an iron oxide, and graphite, ], ion electric conduction agents, such as quarternary ammonium salt, etc. are raised, for example. These are independent, or are combined two or more sorts and used.

[0040] To a total of 100 sections of the above-mentioned block copolymer (A component) and denaturation silicone oil (B component), within the limits of the 0.05 to 200 section is desirable especially desirable, and the blending ratio of coal of the above-mentioned electric conduction agent (C component) is within the limits of the one to 100 section.

[0041] In addition, it is desirable to blend a cross linking agent with the above-mentioned conductive constituent in addition to the above-mentioned A-C component. As the above-mentioned cross linking agent, isocyanate, amino resin, etc. are raised, for example. These are independent, or are combined two or more sorts and used.

[0042] Especially as the above-mentioned isocyanate, although it does not limit, what does not have volatility at the time of an elevated temperature is desirable, and, specifically, isocyanate compounds, such as hexamethylene di-isocyanate (HMDI), tolylene diisocyanate (TDI), diphenylmethane diisocyanate (MDI), the carbodiimide denaturation MDI, isophorone diisocyanate (IPDI), and KURUDO MDI, etc. are raised. Moreover, the adduct object and view let object of these isocyanate compound can be used. Furthermore, the isocyanurate object which has the isocyanurate ring which is made to react under existence of a catalyst and is obtained can be used using these isocyanate compound. Especially, it is very stable under ordinary temperature, and the point which does not produce yellowing at the time of exaggerated BEKU to an isocyanurate object is desirable. In addition, the above-mentioned isocyanate may be block isocyanate to which make a block agent come to react.

[0043] Although it does not limit especially if it has the property in which a block separates by being able to block an isocyanate radical and carrying out block afterbaking as the above-mentioned block agent, the



active hydrogen radical content compound which has volatility is desirable. Specifically, activity methylene compounds, such as oximes, such as phenols, such as alcohols, such as 2-ethylhexanol, a phenol, cresol, and iso nonyl phenol, epsilon caprolactam, and methylethyl ketoxime, a diethyl malonate, and an ethyl acetoacetate, are raised.

[0044] It is the generic name of the thermosetting resin which is made to carry out the addition condensation reaction of the formaldehyde, and is obtained, and, specifically, a urea resin, melamine resin, methylol melamine resin, benzoguanamine resin, aniline resin, acetoguanamine resin, Holum guanamine resin, methylol guanamine resin, etc. are raised to the compound in which the above-mentioned amino resin had amino groups (-NH<sub>2</sub>), such as urea, a melamine, benzoguanamine, and an aniline. These are independent, or are combined two or more sorts and used. In that it excels in toner electrification nature also in these, a urea resin, melamine resin, and benzoguanamine resin are used suitably. Moreover, within the limits of 200-4,000 is desirable especially desirable, and the average molecular weight (Mn) of the above-mentioned amino resin is within the limits of 300-2,500.

[0045] To a total of 100 sections of the above-mentioned block copolymer (A component) and denaturation silicone oil (B component), within the limits of the three to 50 section is desirable especially desirable, and the blending ratio of coal of the above-mentioned cross linking agent is within the limits of the ten to 40 section.

[0046] In addition, it is also possible to blend an electrification control agent, a stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, an antistatic agent, a reinforcing agent, lubricant, a release agent, a color, a pigment, a flame retarder, etc. with the above-mentioned conductive constituent if needed. As the above-mentioned electrification control agent, the quarternary ammonium salt used from the former, a borate, an azine system (Nigrosine system) compound, an azo compound, an oxy-naphthoic-acid metal complex, a surface active agent (an anion system, a cation system, Nonion system), etc. are raised.

[0047] The above-mentioned conductive constituent can be obtained by distributing by a sand mill etc. what blended denaturation silicone oil (B component) and an electric conduction agent (C component) with the block copolymer (A component) obtained according to said approach, and blended the cross linking agent etc. with it if needed, for example.

[0048] And the conductive constituent obtained by doing in this way is used for the electric conduction functional division of the conductive member for electrophotography devices. For example, in a conductive roll, it is used for the conductive layer part (preferably surface), and, in the case of a blade member, is used for the blade part at the tip, and, in the case of an imprint belt, the conductive member for electrophotography devices is used for a surface imprint layer etc.

[0049] As a conductive member for electrophotography devices of this invention, belt members, such as blade members, such as roll members, such as a development roll, an electrification roll, a transfer roller, a fixing roll, a toner supply roll, an electric discharge roll, a feed roll, a conveyance roll, and a cleaning growl, a development blade, an electrification blade, and a cleaning blade, an imprint belt, a middle imprint belt, and a paper feed belt, etc. are raised, for example.

[0050] As a conductive member for electrophotography devices of this invention, as shown in drawing 1, an innermost layer 2 is formed in the peripheral face of an axis 1, an interlayer 3 is formed in the peripheral face, and the conductive roll with which it comes to form a surface 4 is further raised to the peripheral face, for example. And the above-mentioned conductive constituent is suitably used as a charge of surface 4 material, although it is also possible to use for which stratification ingredient of an innermost layer 2, an interlayer 3, and a surface 4.

[0051] Below, it combines with the example of a comparison and an example is explained.

[0052]

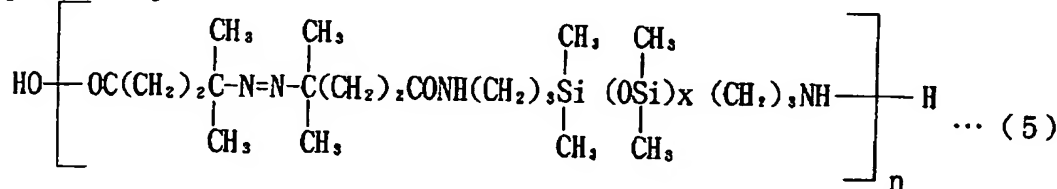
[Example 1] [Preparation of the charge of middle class material] The hydrogenation acrylonitrile-butadiene rubber (H-NBR) (amount of acrylonitrile: 50 % of the weight) 100 section, The stearin acid 0.5 section, the zinc white (ZnO) 5 section, and the carbon black (DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, DIN turnip rack HS100) 40 section, After blending the two sections and the sulfur 1 section for the bridge formation accelerator CZ with the one section and kneading the bridge formation accelerator BZ, the organic solvent (MEK) was made to distribute this and the charge of interlayer material was prepared.

[0053] [Preparation of the charge of surface material] The azo content silicone polymer (0501 Mn: Wako Pure Chem industrial company make, VPS- Mn of about 30,000-40,000 and a polysiloxane part : about 5000) expressed with the following general formula (5) as a polymerization initiator was prepared first. And flow back for 5 hours, this azo content silicone polymer 30 section, the methyl-methacrylate (MMA) 20.86 Tg=105 degree C section, the acrylic-acid n-Tg=-55 degree C (butyl BA) 43.12 section, and the

methacrylic-acid 2-hydroxyethyl (HEMA) 6.02 Tg=55 degree C section were made to react at 100 degrees C among a methyl-isobutyl-ketone (MIBK) solution, and block-copolymer A (Mn: about 50,000, Mw: about 80,000) was prepared. In addition, the weight ratios of the structural unit (a) to which this block-copolymer A is guided from an azo content silicone polymer, and the structural unit (b) guided from an acrylic monomer were (a)/(b) =30/70, and Tg of an acrylic polymer part was -15 degree C.

[0054]

[Formula 5]



[式中、nおよびxは自然数を表す。]

[0055] Subsequently, the amino denaturation silicone oil (X-22- 161A, Mn: Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, about 3000, both-ends mold) 5 section, the carbon black (DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, DIN turnip rack HS100) 10 section which is an electric conduction agent, and the isocyanate (Japanese polyurethane company make, coronate L) 20 section which is a cross linking agent were blended and kneaded in the block-copolymer A95 above-mentioned section, and the conductive constituent (charge of surface material) was prepared.

[0056] [Production of a development roll] After being filled up with conductive silicone rubber (the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, X34-264 A/B) as a charge of innermost layer material in the metal mold which set rodding (the diameter of 10mm, product made from SUS304) used as an axis, heating bridge formation was performed on the conditions for 150 degree-Cx 30 minutes. Then, it unmolded and the base roll with which the innermost layer was formed along with the peripheral face of an axis was produced. Subsequently, the above-mentioned charge of interlayer material was applied to the peripheral face of the above-mentioned innermost layer, and the interlayer was formed. Furthermore, after applying the above-mentioned charge of surface material along with the above-mentioned interlayer's peripheral face, heating bridge formation was performed on the conditions for 150 degree-Cx 60 minutes, and the surface was formed. Thus, the development roll of a three-tiered structure with which the interlayer was formed in the peripheral face of an innermost layer, and the surface was further formed in the peripheral face was produced. In addition, the thickness of an innermost layer was [ the thickness of 20 micrometers and a surface of the thickness of 5mm and an interlayer ] 10 micrometers.

[0057]

[Example 2] First, block-copolymer A was prepared like the example 1. Subsequently, the carbinol denaturation silicone oil (KF-6003 [ the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, ] Mn: about 5000, both-ends mold) 50 section, the carbon black (DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, DIN turnip rack HS100) 10 section which is an electric conduction agent, and the amino resin (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, super BEKKAMIN J-820-60) 20 section which is a cross linking agent were blended and kneaded in this block-copolymer A50 section, and the conductive constituent (charge of surface material) was prepared. And the development roll was produced like the example 1 except using this conductive constituent (charge of surface material).

[0058]

[Example 3] First, the azo content silicone polymer (Wako Pure Chem industrial company make, VPS-0501) 20 section, The methyl-methacrylate (MMA) 45.5 Tg=105 degree C section and the acrylic-acid n-Tg=-55 degree C (butyl BA) 27.6 section, Flow back among a methyl-isobutyl-ketone (MIBK) solution for 100 degree-Cx 5 hours, the methacrylic-acid 2-hydroxyethyl (HEMA) 6.8 Tg=55 degree C section was made to react, and block-copolymer B (Mn: abbreviation 65,000, Mw: about 130,000) was prepared. In addition, the weight ratios of the structural unit (a) to which this block-copolymer B is guided from an azo content silicone polymer, and the structural unit (b) guided from an acrylic monomer were (a)/(b) =20/80, and Tg of an acrylic polymer part was 25 degrees C.

[0059] Subsequently, the carbinol denaturation silicone oil (KF-6003 [ the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, ] Mn: about 5000, both-ends mold) 30 section, the carbon black (DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, DIN turnip rack HS100) 10 section which is an electric conduction agent, and the isocyanate (Japanese polyurethane company make, coronate L) 20 section which is a cross linking agent were blended

and kneaded in the silicone-acrylic block-copolymer B70 above-mentioned section, and the conductive constituent (charge of surface material) was prepared. And the development roll was produced like the example 1 except using this conductive constituent (charge of surface material).

[0060]

[Example 4] First, the azo content silicone polymer (Wako Pure Chem industrial company make, VPS-0501) 20 section, The methyl-methacrylate (MMA) 60.5 Tg=105 degree C section and the acrylic-acid n-Tg=-55 degree C (butyl BA) 13.5 section, Flow back among a methyl-isobutyl-ketone (MIBK) solution for 100 degree-Cx 5 hours, the methacrylic-acid 2-hydroxyethyl (HEMA) 6 Tg=55 degree C section was made to react, and block-copolymer C (Mn: about 70,000, Mw: about 120,000) was prepared. In addition, the weight ratios of the structural unit (a) to which this block-copolymer C is guided from an azo content silicone polymer, and the structural unit (b) guided from an acrylic monomer were (a)/(b) =20/80, and Tg of an acrylic polymer part was 60 degrees C.

[0061] Subsequently, the carbinol denaturation silicone oil (KF-6003 [ the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, ] Mn: about 5000, both-ends mold) 20 section, the carbon black (DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, DIN turnip rack HS100) 10 section which is an electric conduction agent, and the isocyanate (Japanese polyurethane company make, coronate L) 20 section which is a cross linking agent were blended and kneaded in the silicone-acrylic block-copolymer C80 above-mentioned section, and the conductive constituent (charge of surface material) was prepared. And the development roll was produced like the example 1 except using this conductive constituent (charge of surface material).

[0062]

[Example 5] First, the azo content silicone polymer (Wako Pure Chem industrial company make, VPS-0501) 10 section, The methyl-methacrylate (MMA) 28.4 Tg=105 degree C section and the acrylic-acid n-Tg=-55 degree C (butyl BA) 54.6 section, Flow back among a methyl-isobutyl-ketone (MIBK) solution for 100 degree-Cx 5 hours, the methacrylic-acid 2-hydroxyethyl (HEMA) 7 Tg=55 degree C section was made to react, and block-copolymer D (Mn: abbreviation 15,000, Mw: about 150,000) was prepared. In addition, the weight ratios of the structural unit (a) to which this block-copolymer D is guided from an azo content silicone polymer, and the structural unit (b) guided from an acrylic monomer were (a)/(b) =10/90, and Tg of an acrylic polymer part was -15 degree C.

[0063] Subsequently, the carbinol denaturation silicone oil (KF-6003 [ the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, ] Mn: about 5000, both-ends mold) 20 section, the carbon black (DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, DIN turnip rack HS100) 10 section which is an electric conduction agent, and the isocyanate (Japanese polyurethane company make, coronate L) 20 section which is a cross linking agent were blended and kneaded in the silicone-acrylic block-copolymer D80 above-mentioned section, and the conductive constituent (charge of surface material) was prepared. And the development roll was produced like the example 1 except using this conductive constituent (charge of surface material).

[0064]

[Example 6] First, flow back among a methyl-isobutyl-ketone (MIBK) solution for 100 degree-Cx 5 hours, the azo content silicone polymer (Wako Pure Chem industrial company make, VPS-0501) 60 section, the methyl-methacrylate (MMA) 9.88 section, the acrylic-acid n-(butyl BA) 24.1 section, and the methacrylic-acid 2-hydroxyethyl (HEMA) 6.02 section were made to react, and block-copolymer E (Mn: abbreviation 78,000, Mw: abbreviation 135,000) was prepared. In addition, the weight ratios of the structural unit (a) to which this block-copolymer E is guided from an azo content silicone polymer, and the structural unit (b) guided from an acrylic monomer were (a)/(b) =60/40, and Tg of an acrylic polymer part was -15 degree C.

[0065] Subsequently, the carbinol denaturation silicone oil (KF-6003 [ the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, ] Mn: about 5000, both-ends mold) 30 section, the carbon black (DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, DIN turnip rack HS100) 10 section which is an electric conduction agent, and the isocyanate (Japanese polyurethane company make, coronate L) 20 section which is a cross linking agent were blended and kneaded in the block-copolymer E70 above-mentioned section, and the conductive constituent (charge of surface material) was prepared. And the development roll was produced like the example 1 except using this conductive constituent (charge of surface material).

[0066]

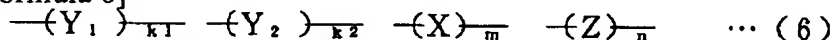
[Example 7] First, block-copolymer A was prepared like the example 1. Subsequently, the amino denaturation silicone oil (X-22- 161A, Mn: Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, about 3000, both-ends mold) 3 section, the carbon black (DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, DIN turnip rack HS100) 10 section which is an electric conduction agent, and the isocyanate (Japanese polyurethane company make, coronate L) 20 section which is a cross linking agent were blended and kneaded in this block-copolymer

A97 section, and the conductive constituent (charge of surface material) was prepared. And the development roll was produced like the example 1 except using this conductive constituent (charge of surface material).  
[0067]

[Example 8] First, block-copolymer A was prepared like the example 1. Subsequently, the carbinol denaturation silicone oil (KF-6003 [ the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, ] Mn: about 5000, both-ends mold) 52 section, the carbon black (DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, DIN turnip rack HS100) 10 section which is an electric conduction agent, and the isocyanate (Japanese polyurethane company make, coronate L) 20 section which is a cross linking agent were blended and kneaded in this block-copolymer A48 section, and the conductive constituent (charge of surface material) was prepared. And the development roll was produced like the example 1 except using this conductive constituent (charge of surface material).  
[0068]

[The example 1 of a comparison] First, silicone graft acrylic polymer [Mn which consisted of repeat units expressed with the following general formula (6): About 35,000, and 0 degree C and glass-transition-temperature:(Z) n Content:50-% of the weight] of a part was prepared. And the carbon black (DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, DIN turnip rack HS100) 10 section which is an electric conduction agent, and the isocyanate (Japanese polyurethane company make, coronate L) 20 section which is a cross linking agent were blended and kneaded in this silicone graft acrylic polymer 100 section, and the conductive constituent (charge of surface material) was prepared. And the development roll was produced like the example 1 except using this conductive constituent (charge of surface material).  
[0069]

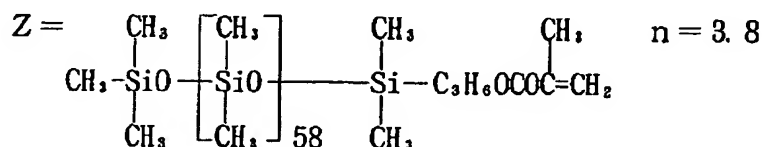
[Formula 6]



$\text{Y}_1$  = アクリル酸イソブチル  $k_1 = 67$

$\text{Y}_2$  = メタクリル酸 n-ブチル  $k_2 = 48$

$\text{X}$  = メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル  $m = 16$



[0070]

[The example 2 of a comparison] First, the silicone graft acrylic polymer was prepared like the example 1 of a comparison. And the carbinol denaturation silicone oil (KF-6003 [ the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, ] Mn: about 5000, both-ends mold) 30 section, the carbon black (DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, DIN turnip rack HS100) 10 section which is an electric conduction agent, and the isocyanate (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, bar knock DN955) 20 section which is a cross linking agent were blended and kneaded in this silicone graft acrylic polymer 70 section, and the conductive constituent (charge of surface material) was prepared. And the development roll was produced like the example 1 except using this conductive constituent (charge of surface material).  
[0071]

[The example 3 of a comparison] First, the silicone graft acrylic polymer was prepared like the example 1 of a comparison. And the carbinol denaturation silicone oil (KF-6003 [ the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, ] Mn: about 5000, both-ends mold) 45 section, the carbon black (DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, DIN turnip rack HS100) 10 section which is an electric conduction agent, and the isocyanate (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, bar knock DN955) 20 section which is a cross linking agent were blended and kneaded in this silicone graft acrylic polymer 55 section, and the conductive constituent (charge of surface material) was prepared. And the development roll was produced like the example 1 except using this conductive constituent (charge of surface material).  
[0072]

[The example 4 of a comparison] First, block-copolymer A was prepared like the example 1. Subsequently, the dimethyl silicone oil (KF-96 [ the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, ] Mn: about 5000) 5 non-denaturalized section, the carbon black (DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, DIN turnip rack HS100) 10 section which is an electric conduction agent, and the isocyanate (Japanese polyurethane company make,

coronate L) 20 section which is a cross linking agent were blended and kneaded in this block-copolymer A95 section, and the conductive constituent (charge of surface material) was prepared. And the development roll was produced like the example 1 except using this conductive constituent (charge of surface material). [0073] Thus, in accordance with the following criteria, each property was evaluated using the example article and the example article of a comparison which were obtained. These results were collectively shown in the after-mentioned Table 1 and 2.

[0074] [Roll electric resistance] As the electric resistance of the surface of a development roll was shown in drawing 2 (A) and (B), it was measured to them. That is, 20 places were formed on the front face of the roll 10 which shows the electrode 11 of the configuration shown in drawing 2 (A) to drawing 2 R> 2 (B), and it measured according to the system of measurement shown in drawing 2 (B). In drawing, 11a is a main electrode and 11b is guard electrodes. In addition, electric resistance is the median of the measured value of 20 places.

[0075] [Coefficient of friction] Coefficient of friction was measured using \*\*\*\*\* (consonance interface science company make) shown in drawing 3. That is, the development roll 21 was set on standing ways 22, and it measured under the passing speed of 0.3cm/second, and conditions of 100g of loads. In addition, in drawing, in 23, the balance for zero adjusts and 25 show a load cell, and, as for a shot (diameter of 3mm), and 24, 26 shows a load (100g).

[0076] [Roll running torque] Press contact of the development roll was carried out at the fixed photo conductor, the development roll was rotated with the torque motor, and the current value by which beginning moves was measured. In addition, the contact section of a development roll set the pressure at the time of making a photo conductor carry out press contact of the above-mentioned development roll as the pressure of extent dented 0.3mm in the direction of a path. Evaluation converted the obtained measured value into torque, although it showed O and less than 3 kgf-cm for the case where the calculation value always shows less than 3 kgf-cm, it made the case where 3 or more kgf-cm was shown in early stages etc. as \*\*, and it made x the case where 3 or more kgf-cm was always shown.

[0077] [Toner electrification nature] The obtained development roll was built into the electrophotography copying machine, and the amount of electrifications was measured under the condition of 20 degree-Cx50% RH. That is, as shown in drawing 4, 32 layers (toner) of developers were formed on the front face of the development roll 30, the developer 32 was attracted with the suction pump 33, and it measured by the Faraday cage 34 (the Faraday cage method). In addition, in drawing, 35 has separated a filter and 36 for an electrometer and 38-39 mutually [ an insulating pipe and 37 ] at a conductor.

[0078] [Copy image quality] The obtained development roll was built into the electrophotography copying machine, and image \*\*\*\* was performed to the bottom of the condition of 20 degree-Cx50%RH. And viewing estimated the image quality of the copy image after the early stages of a copy, and a 5000-sheet copy. A valuation basis copies an alphabetic character, and there is no problem in a copy image, and it made x that in which O, the blur, the fogging, etc. generated that to which the thin line was copied vividly. In addition, a blur means that in which the thin line was disrupted, and a fogging means that by which the toner is flying to the place which does not have an image.

[0079] [Durable \*\*\*\*\*] The obtained development roll was built into the electrophotography copying machine, and image \*\*\*\* was performed to the bottom of the condition of 20 degree-Cx50%RH. And viewing estimated \*\*\*\*\* of a development roll edge front face after a 5000-sheet copy. The valuation basis could be deleted on the development roll edge front face, and made x that to which \*\*\*\*\* of \*\* and a development roll edge front face is remarkable, and a lower layer (an interlayer or innermost layer) exposes that to which O and a development roll edge front face can be deleted a little, and it has the blemish for the thing without \*\*\*\*\*.

[0080] [Photo conductor contamination] The obtained development roll was built into the electrophotography copying machine, and image \*\*\*\* was performed to the bottom of the condition of 20 degree-Cx50%RH. Then, fixed time amount neglect was carried out and image \*\*\*\* was again performed to the bottom of this condition. Evaluation made x that to which \*\* and at least 21 or more copies do not disappear what disappears that to which contamination of a photo conductor disappears with less than one copy with O and 2-20 copies.

[0081]

[Table 1]

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
ロール電気抵抗 ( $\Omega$ )		$4.0 \times 10^4$	$7.2 \times 10^4$	$5.2 \times 10^4$	$5.0 \times 10^4$	$5.3 \times 10^4$	$5.5 \times 10^4$
摩擦係数 ( $\mu s$ )		0.18	0.3	0.2	0.19	0.22	0.24
ロール回転トルク		○	○	○	○	○	○
トナー帯電性 ( $\mu C/cm^2$ )		-5.5	-8.9	-6.3	-6	-5.7	-7
複写画質	初 期	○	○	○	○	○	○
	5000枚後	○	○	○	○	○	○
耐久けずれ		○	○	○	○	○	○
感光体汚染		○	○	○	○	○	○

[0082]

[Table 2]

		実 施 例		比 較 例			
		7	8	1	2	3	4
ロール電気抵抗 ( $\Omega$ )		$3.8 \times 10^4$	$7.5 \times 10^4$	$5.0 \times 10^4$	$1.5 \times 10^4$	$9.5 \times 10^4$	$5.5 \times 10^4$
摩擦係数 ( $\mu s$ )		0.16	0.32	0.18	0.21	0.32	0.25
ロール回転トルク		○	○	△	○	○	△
トナー帯電性 ( $\mu C/cm^2$ )		-5.2	-9.1	-4.2	-7.8	-8.4	-6.0
複写画質	初 期	○	○	○	○	○	×
	5000枚後	○	○	×	×	×	×
耐久けずれ		○	△	○	×	×	△
感光体汚染		○	△	○	×	×	×

[0083] An example article has small roll running torque, it excels in copy image quality and durable copy image quality, denaturation silicone oil oozes from the above-mentioned result, and it turns out that there is little \*\*.

[0084] On the other hand, it turns out that each example article of a comparison is inferior to durable copy image quality. Since especially 2 or 3 examples of a comparison have the bad compatibility of a silicone graft acrylic polymer and denaturation silicone oil, it turns out durable \*\*\*\*\* and that photo conductor contamination arises. Moreover, since non-denaturalized silicone oil is used for four examples of a comparison, they are inferior to early copy image quality, durable \*\*\*\*\* is bad, and it turns out that photo conductor contamination arises.

[0085]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the electric conduction functional division is constituted using the conductive constituent which uses as an indispensable component the block copolymer (A component) which has the structural unit to which the conductive member for electrophotography devices of this invention is guided from an azo content silicone polymer, and the structural unit guided from an acrylic monomer, denaturation silicone oil (B component), and an electric conduction agent (C component). And since the structural unit (silicone chain) guided from the silicone polymer which has azo in the molecular structure, and the structural unit (acrylic chain) guided from an acrylic monomer are the block structures connected in the shape of a straight chain, even when denaturation silicone oil is used together, the concordance of the denaturation silicone oil to the whole block copolymer becomes good, and the compatibility of the above-mentioned block copolymer (A component) of a block copolymer and denaturation silicone oil improves. Consequently, the denaturation silicone oil from a front face oozes, and the conductive member for electrophotography devices of this invention which the electric conduction functional division consisted of using the above-mentioned conductive constituent does so the outstanding

effectiveness that there is little \*\* and it is equipped with the both sides of moderate reinforcement and flexibility.

[0086] And if the blending ratio of coal of the above-mentioned denaturation silicone oil (B component) is set up within the limits of specification, compatibility with the above-mentioned block copolymer (A component) will become good, and the balance of reinforcement and flexibility will become good especially.

[0087] Moreover, if the weight ratio of the structural unit (a) guided from the silicone polymer which sets up the glass transition temperature of the structural unit guided from an acrylic monomer in the above-mentioned block copolymer (A component) within the limits of specification, or has azo in the molecular structure, and the structural unit (b) guided from an acrylic monomer is set up within the limits of specification, only the advantage which a silicone component has, and the advantage which an acrylic component has will appear, and reinforcement, flexibility, endurance, etc. will improve.

[0088] Furthermore, if the conductive constituent which comes to contain a specific cross linking agent is used in addition to the above-mentioned A component - C component, the reinforcement of the conductive member for electrophotography devices will improve.

[0089] Moreover, the conductive roll which comes to form a surface using the above-mentioned conductive constituent is excellent in copy image quality, durable copy image quality, etc.

---

[Translation done.]



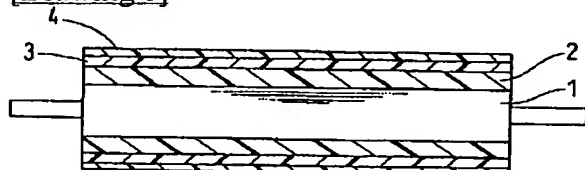
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

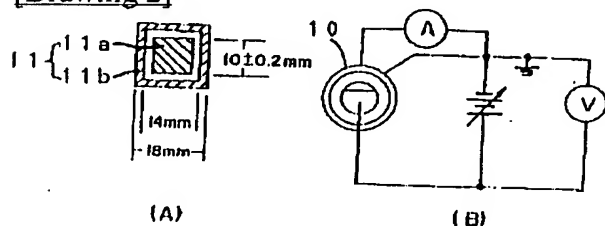
## DRAWINGS

[Drawing 1]

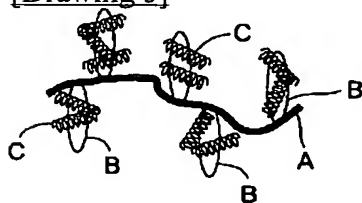


- 1 : 軸体  
2 : 最内層  
3 : 中間層  
4 : 表層

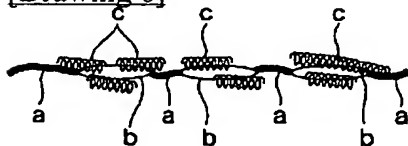
[Drawing 2]



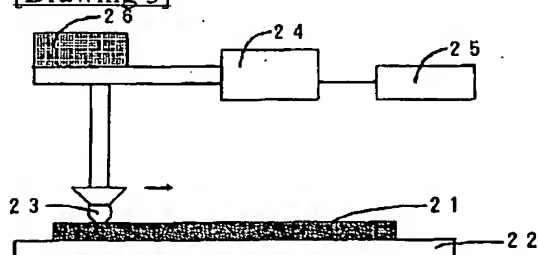
[Drawing 5]



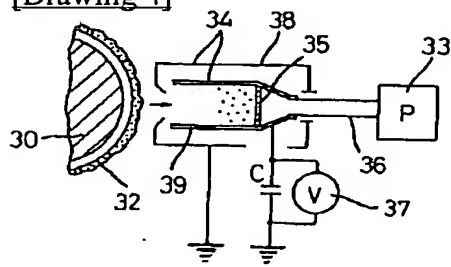
[Drawing 6]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-223027

(P 2 0 0 3 - 2 2 3 0 2 7 A)

(43) 公開日 平成15年 8 月 8 日 (2003. 8. 8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード <sup>*</sup> (参考)
G03G 15/00	550	G03G 15/00	550 2H035
C08F 20/00		C08F 20/00	2H077
C08G 18/40		C08G 18/40	2H134
C08K 3/00		C08K 3/00	2H171
5/29		5/29	2H200

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全14頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-20486 (P 2002-20486)

(22) 出願日 平成14年 1 月 29 日 (2002. 1. 29)

(71) 出願人 000219602

東海ゴム工業株式会社

愛知県小牧市東三丁目 1 番地

(72) 発明者 有村 昭二

愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 奥田 博文

愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内

(74) 代理人 100079382

弁理士 西藤 征彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真機器用導電部材

(57) 【要約】

【課題】 変性シリコンオイルの染み出しが少なく、適度な強度と柔軟性の双方を備えた電子写真機器用導電部材を提供する。

【解決手段】 下記の (A) ~ (C) を必須成分とする導電性組成物を用いて、導電機能部分が構成されていることを特徴とする電子写真機器用導電部材である。

(A) 分子構造中にアゾ基をもつシリコンポリマーから誘導される構造単位と、アクリル系単量体から誘導される構造単位とを有するブロック共重合体。

(B) 変性シリコンオイル。

(C) 導電剤。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の (A) ～ (C) を必須成分とする導電性組成物を用いて、導電機能部分が構成されていることを特徴とする電子写真機器用導電部材。

(A) 分子構造中にアゾ基をもつシリコンポリマーから誘導される構造単位と、アクリル系単量体から誘導される構造単位とを有するブロック共重合体。

(B) 変性シリコンオイル。

(C) 導電剤。

【請求項 2】 上記 (B) の配合割合が、上記 (A) 100重量部に対して4～100重量部の範囲内に設定されている請求項1記載の電子写真機器用導電部材。

【請求項 3】 上記 (A) のブロック共重合体における、アクリル系単量体から誘導される構造単位のガラス転移温度が、 $-15 \sim 60^{\circ}\text{C}$  の範囲内に設定されている請求項1または2記載の電子写真機器用導電部材。

【請求項 4】 上記 (A) のブロック共重合体における、分子構造中にアゾ基をもつシリコンポリマーから誘導される構造単位 (a) と、アクリル系単量体から誘導される構造単位 (b) の重量比が、 $(a) / (b) = 10 / 90 \sim 60 / 40$  の範囲内に設定されている請求項1～3のいずれか一項に記載の電子写真機器用導電部材。

【請求項 5】 上記導電性組成物が、上記 (A) ～ (C) に加えて、架橋剤を含有している請求項1～4のいずれか一項に記載の電子写真機器用導電部材。

【請求項 6】 上記架橋剤が、イソシアネートおよびアミノ樹脂の少なくとも一方である請求項5記載の電子写真機器用導電部材。

【請求項 7】 上記 (B) の変性シリコンオイルが、30 上記架橋剤と反応するものである請求項5または6記載の電子写真機器用導電部材。

【請求項 8】 電子写真機器用導電部材が、軸体の外周面に少なくとも一つの層が形成された導電性ロールであって、その表層が、対応する請求項記載の導電性組成物を用いて形成されている請求項1～7のいずれか一項に記載の電子写真機器用導電部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、現像ロール、帯電 40 ロール、転写ロール、トナー供給ロール、除電ロール、給紙ロール、搬送ロール、クリーニングロール等の導電性ロール、現像ブレード、帯電ブレード、クリーニングブレード等のブレード部材、転写ベルト、中間転写ベルト等のベルト部材等に用いられる電子写真機器用導電部材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、現像ロール等の導電性ロールとしては、例えば、軸体の外周面に最内層が形成され、その外周面に中間層が形成され、さらにその外周面に表 50

層が形成されたものが用いられている。そして、上記導電性ロールの表層用材料としては、例えば、シリコングラフトアクリルポリマーを主成分とする導電性組成物が用いられている。しかし、上記シリコングラフトアクリルポリマーを主成分とする導電性組成物を用いて表層を形成してなる導電性ロールでは、シリコングラフトアクリルポリマーのシリコン成分の含有量が少なすぎると、アクリル成分の特徴が現れすぎて、表面硬度が硬くなりすぎる。そのため、ロール回転トルクが上昇し、スティックスリップやジター（ローラ飛び現象）が生じるとともに、画質の鮮明さに欠けるという難点がある。そこで、これらを防ぐために、シリコングラフトアクリルポリマーのシリコン成分の含有量を増大すると、シリコン成分のもつ強度の弱さが現れすぎて、表面塗膜の強度が低下し、耐久試験において、塗膜破れやロール端部がけずれる等の不具合が発生する。

【0003】 そのため、シリコングラフトアクリルポリマーに変性シリコンオイルを添加することにより、表面塗膜の柔軟性を増し、画質の向上を図った導電性ロールが提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、本発明者らの研究によると、上記シリコングラフトアクリルポリマーは、図5に示すように、アクリル主鎖Aにシリコン側鎖Bがグラフト結合した構造であるため、変性シリコンオイルCが、シリコン側鎖Bに偏在している。そのため、シリコングラフトアクリルポリマーと、変性シリコンオイルCとの相溶性が悪くなり、本来は架橋剤によって共架橋するはずの両者のうち、変性シリコンオイルCが未架橋のまま残存する。その結果、長期的な感材汚染試験において、未架橋の変性シリコンオイルCがブリードアウトして画像不具合が生じたり、長期の耐久試験において強度が低下し、ロールの端部表面がけずれる等の不具合が発生するということが判明した。

【0005】 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、変性シリコンオイルの染み出しが少なく、適度な強度と柔軟性の双方を備えた電子写真機器用導電部材の提供をその目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、本発明の電子写真機器用導電部材は、下記の (A) ～ (C) を必須成分とする導電性組成物を用いて、導電機能部分が構成されているという構成をとる。

(A) 分子構造中にアゾ基をもつシリコンポリマーから誘導される構造単位と、アクリル系単量体から誘導される構造単位とを有するブロック共重合体。

(B) 変性シリコンオイル。

(C) 導電剤。

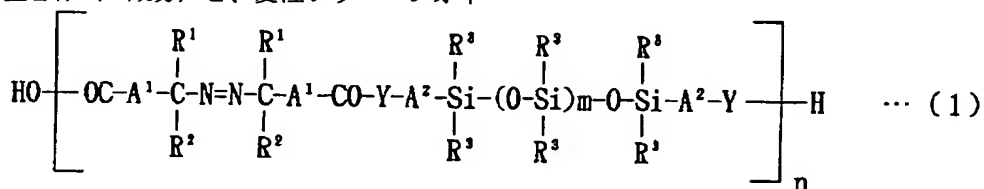
【0007】 すなわち、本発明者らは、変性シリコン

オイルの染み出しが少なく、適度な強度と柔軟性の双方を備えた電子写真機器用導電部材を得るべく、その導電機能部分を構成する導電性組成物を中心に鋭意研究を重ねた。そして、図6に示すように、アクリル系単量体から誘導される構造単位（アクリル鎖）aと、分子構造中にアゾ基をもつシリコンポリマーから誘導される構造単位（シリコン鎖）bが直鎖状に連結した、ブロック構造のブロックアクリルシリコンポリマー（ブロック共重合体）を用いると、変性シリコンオイルcを併用した場合でも、ブロック共重合体全体に対する変性シリコンオイルcのなじみが良くなり、ブロック共重合体と変性シリコンオイルcとの相溶性が向上する結果、所期の目的が達成できることを見だし、本発明に到達した。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【0009】本発明の電子写真機器用導電部材は、特定のブロック共重合体（A成分）と、変性シリコンオイル



（式中、 $\text{R}^1$  は低級アルキル基を表し、 $\text{R}^2$  は低級アルキル基またはシアノ基を表し、 $\text{R}^3$  は低級アルキル基またはフェニル基を表す。但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  は互いに同一であっても異なってもよい。また、 $\text{A}^1$  は酸素原子を有していてもよい低級アルキレン基を表し、 $\text{A}^2$  は酸素原子および芳香環の少なくとも一方を有していてもよい低級アルキレン基を表す。但し、 $\text{A}^1$  および  $\text{A}^2$  は互いに同一であっても異なってもよい。そして、YはNHまたはOを表し、nは自然数を表し、mは0または自然数を表す。）

【0014】上記一般式（1）において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  で表される低級アルキル基としては、例えば、炭素数1～6のアルキル基があげられ、これらは直鎖状、分枝状または環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、3,3-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチルペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等があげられる。また、 $\text{A}^1$  で表される酸素原子を有していてもよい低級アルキレン基としては、例えば、炭素数1～6のアルキレン基があげられ、これらは直鎖状または分枝状のいずれ

ル（B成分）と、導電剤（C成分）とを必須成分とする導電性組成物を用いて導電機能部分が構成されているものである。

【0010】なお、本発明において、導電機能部分とは、電子写真機器用導電部材が、導電性ロールの場合は、その導電層（好ましくは、表層）部分をいい、ブレード部材の場合は、その先端のブレード部分等をいい、転写ベルトの場合は、表面の転写層等をいう。

【0011】上記特定のブロック共重合体（A成分）としては、分子構造中にアゾ基をもつシリコンポリマーから誘導される構造単位と、アクリル系単量体から誘導される構造単位とを有するものが用いられる。

【0012】上記分子構造中にアゾ基をもつシリコンポリマー（以下「アゾ基含有シリコンポリマー」という）としては、特に限定するものではなく、例えば、下記的一般式（1）で表されるものがあげられる。

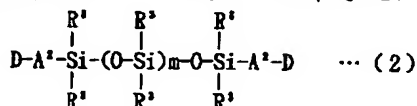
#### 【0013】

#### 【化1】

でもあってもよく、また、酸素原子を介している場合には、上記低級アルキレン基の末端または鎖中の任意の位置に-O-基を1個以上、好ましくは1～5個、より好ましくは1～3個有しているものがあげられる。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、2-メチルプロピレン基、ペンチレン基、2,2-ジメチルプロピレン基、2-エチルプロピレン基、ヘキシレン基、-O-CH<sub>2</sub>-基、-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-基、-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-基等があげられる。さらに、 $\text{A}^2$  で表される酸素原子および芳香環の少なくとも一方を有していてもよい低級アルキレン基としては、例えば、炭素数1～10のアル

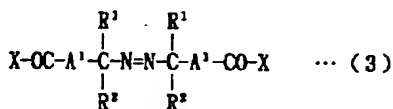
キレン基があげられ、これらは直鎖状、分枝状または環状のいずれであってもよく、また、酸素原子を有している場合には、上記低級アルキレン基の末端または鎖中の任意の位置に-O-基を1個以上、好ましくは1~5個、より好ましくは1~3個有しているものがあげられ、さらに芳香環を有している場合には、上記低級アルキレン基の末端または鎖中の任意の位置に、例えば、フェニレン基、ジフェニレン基等の芳香環を有しているものがあげられる。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、2-メチルプロピレン基、ペンチレン基、2,2-ジメチルプロピレン基、2-エチルプロピレン基、ヘキシレン基、シクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-基、o-キシレン-α, α'-ジイル基、-O-CH<sub>2</sub>-基、-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-基、-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-基、-CH<sub>2</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-基等があげられる。

【0015】上記アゾ基含有シリコンポリマーの平均



〔式中、DはNH<sub>2</sub>またはOHを表し、R<sup>1</sup>、A<sup>1</sup>およびmは前記と同様である。〕

【0018】



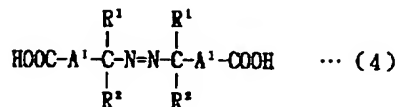
〔式中、Xはハロゲン原子を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびA<sup>1</sup>は前記と同様である。〕

【0019】上記一般式(3)において、Xで表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、沃素等があげられる。

【0020】また、上記アゾ基含有シリコンポリマーは、例えば、特開平6-93100号公報、特開平6-322089号公報等に記載の方法に従って製造することもできる。すなわち、上記一般式(2)で表されるポリシロキサンセグメントを有するジアミンまたはジオール化合物と、下記の一般式(4)で表されるアゾ基含有二塩基酸とを適当な溶媒中、塩基性触媒の存在下、脱水剤を用いて反応させることによって得ることができる。

【0021】

【化4】



〔式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびA<sup>1</sup>は前記と同様である。〕

分子量としては、平均分子量が小さすぎると、必然的にアゾ基の数が少ないものが多く存在することになり、ブロック共重合体の生成効率が低下して本来の機能を示さなくなり、逆に平均分子量が大きすぎると、ブロック共重合体の製造に時間を要するばかりでなく、化合物の溶媒に対する溶解性が低下し、溶液の粘性も増加するため低濃度で共重合反応を行う必要があり、アクリル系単量体との重合率が低下する等の欠点を生じるため、数平均分子量(M<sub>n</sub>)として、通常、3000~20万、好ましくは8000~15万の範囲のものが用いられる。

【0016】上記アゾ基含有シリコンポリマーは、例えば、特開平4-372675号公報に記載の方法に従って製造することができる。すなわち、下記の一般式

(2)で表されるポリシロキサンセグメントを有するジアミンまたはジオール化合物と、下記の一般式(3)で表されるアゾ基含有二塩基酸ジハライドとを適当な溶媒中、塩基性触媒の存在下で反応させることにより得ることができる。

【0017】

【化2】

【化3】

【0022】上記塩基性触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピペリジン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、1,5-ジアザシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、トリー-n-ブチルアミン、N-メチルモルホリン等の有機アミン類、水素化ナトリウム等の金属水素化物類、n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム等の塩基性アルカリ金属化合物類等があげられる。

【0023】本発明において、上記アクリル系単量体とは、アクリル酸およびその誘導体のみならず、メタクリ

ル酸およびその誘導体も含める趣旨である。このようなアクリル系単量体としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル (nBA)、アクリル酸イソブチル (iBA)、アクリル酸sec-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2, 2-ジメチルプロピル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-2-tert-ブチルフェニル、アクリル酸2-ナフチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸4-メトキシフェニル、アクリル酸2-メトキシカルボニルフェニル、アクリル酸2-エトキシカルボニルフェニル、アクリル酸2-クロロフェニル、アクリル酸4-クロロフェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2-シアノベンジル、アクリル酸4-シアノフェニル、アクリル酸p-トリル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸2-シアノエチル、アクリル酸3-オキサブチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル (MMA)、メタクリル酸エチル (EMA)、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル (nBM A)、メタクリル酸イソブチル (iBMA)、メタクリル酸sec-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸2, 2-ジメチルプロピル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸-2-tert-ブチルフェニル、メタクリル酸2-ナフチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸4-メトキシフェニル、メタクリル酸2-メトキシカルボニルフェニル、メタクリル酸2-エトキシカルボニルフェニル、メタクリル酸2-クロロフェニル、メタクリル酸4-クロロフェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-シアノベンジル、メタクリル酸4-シアノフェニル、メタクリル酸p-トリル、メタクリル酸イソノニル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシブチル、メタクリル酸2-シアノエチル、メタクリル酸3-オキサブチル、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、アクリルアミド (AA)、ブチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、4-カルボキシフェニルメタクリルアミド、4-メトキシカルボキシフェニルメタクリルアミド、メチルクロロアクリレート、エチル-α-クロロアクリレート、プロピル-α-クロロアクリレート、イソプロピル-α-クロロアクリレート、メチル-α-フルオロアクリレート、ブチル-α-ブトキシカルボニルメタクリレート、ブチル-α-シアノアクリレート、メチル-α-フェニルアクリレート、イソボニルアクリレート、イソボニルメタクリレート、ジエチルアミノエチル

メタクリレート等があげられる。そして、これらアクリル系単量体の1種が重合または2種以上が共重合することにより、上記アクリル系単量体から誘導される構造単位が構成される。

【0024】そして、上記アゾ基含有シリコンポリマーから誘導される構造単位と、アクリル系単量体から誘導される構造単位とを有するブロック共重合体は、例えば、上記一般式(1)で表されるアゾ基含有シリコンポリマーを重合開始剤とし、上記アクリル系単量体を重合させることにより得ることができる。

【0025】上記重合法としては、特に限定するものではなく、例えば、溶液重合法、バルク重合法、懸濁重合法、乳化重合法等があげられる。また、重合温度は、特に限定されるものではないが、低すぎるとアゾ基の分解が少ないため重合の進行が遅くなり、高すぎるとアゾ基の分解が多くなり重合の制御が困難となるため、通常、20~150℃、好ましくは60~130℃の範囲から適宜選択される。重合時間は、重合温度や、重合に用いるアゾ基含有シリコンポリマーおよびアクリル系単量体の種類や濃度等により異なるが、通常、3~100時間、好ましくは5~10時間である。なお、重合反応を行う際に、必要に応じて連鎖移動剤を添加し、分子量の調製を行ってもよい。上記連鎖移動剤としては、例えば、ラウリルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ブチルメルカプタン、2-メチルカプトエタノール、チオグリコール酸ブチル等があげられる。

【0026】上記ブロック共重合体(A成分)における、アゾ基含有シリコンポリマーから誘導される構造単位(a)と、アクリル系単量体から誘導される構造単位(b)の重量比は、 $(a)/(b)=10/90\sim60/40$ の範囲内に設定することが好ましく、特に好ましくは $(a)/(b)=20/80\sim40/60$ の範囲内である。これらは、それぞれアゾ基含有シリコンポリマーと、アクリル系単量体とを、上記割合(a)/(b)に設定することにより、実現することができる。すなわち、アゾ基含有シリコンポリマーから誘導される構造単位(a)が10未満である〔アクリル系単量体から誘導される構造単位(b)が90を超える〕と、相対的にアクリル系単量体から誘導される構造単位(b)の量が増加しすぎて、シリコン成分のもつ低表面エネルギー性、トナー帯電性が減少するおそれがあり、逆にアゾ基含有シリコンポリマーから誘導される構造単位(a)が60を超える〔アクリル系単量体から誘導される構造単位(b)が40未満である〕と、相対的にアクリル系単量体から誘導される構造単位(b)の量が減少しすぎて、アクリル成分のもつ強度、除電性が減少するおそれがあるからである。

【0027】このようにして得られる特定のブロック共重合体(A成分)は、数平均分子量(Mn)が10,000~100,000の範囲内に設定されていることが



好ましく、特に好ましくは20,000~70,000の範囲内である。また、重量平均分子量(Mw)は10,000~300,000の範囲内に設定されていることが好ましく、特に好ましくは20,000~100,000の範囲内である。

【0028】また、上記特定のブロック共重合体(A成分)において、アクリル系単量体から誘導される構造単位(以下「アクリル系ポリマー部分」という)のガラス転移温度(Tg)は、-15~60℃の範囲内に設定することが好ましく、特に好ましくは0~45℃の範囲内である。すなわち、上記アクリル系ポリマー部分のガラス転移温度が-15℃未満であると、粘性や摩擦係数が大きくなるためトナーフィルミングが生じ、複写画像が悪くなる傾向がみられ、逆に60℃を越えると、ブロック共重合体(A成分)が硬くなりすぎ、スタート時にロールが円滑に回転しなかったり、クリック音が発生する等の問題が生じるおそれがあるからである。

【0029】上記アクリル系ポリマー部分のガラス転移温度(Tg)の設定は、下記のFox式に従い、各アクリル系単量体の重量比率を設定することにより行うことができる。なお、上記ガラス転移温度(Tg)は、DSC(示差走査熱量測定)または動的粘弾性のtanδピークにより測定することができる。

【0030】

【数1】  $1/T_g = (W_1/T_{g1}) + (W_2/T_{g2}) + \dots + (W_n/T_{gn})$

$W_1 + W_2 + \dots + W_n = 1$

〔式中、Tgはアクリル系ポリマー部分のガラス転移温度を表し、Tg1, Tg2, ..., Tgnは各アクリル系単量体のガラス転移温度を表す。また、W1, W2, ..., Wnは各アクリル系単量体の重量比率を表す。〕

【0031】上記特定のブロック共重合体(A成分)とともに用いられる変性シリコンオイル(B成分)とは、A成分中に含まれるOH基との共架橋が可能な変性基を有するシリコンオイルをいう。すなわち、上記ブロック共重合体(A成分)とともに変性シリコンオイル(B成分)を用いることにより、ブロック共重合体(A成分)間に変性シリコンオイル(B成分)が導入されてゴム弾性が生じ、表面が柔軟になる。その結果、導電性ロールの表層等に用いた場合に、優れたトナー帯電性やトナー離型性を得ることができ、滑り性も向上するとともに、スティックスリップによるこすれ音やジッターも発生しなくなる。

【0032】上記変性シリコンオイル(B成分)としては、特に限定はなく、例えば、カルビノール変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、メルカプト変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、メタクリロキシ変性シリコンオイル、フェノール変性シリコンオイル等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上

併せて用いられる。なかでも、上記ブロック共重合体(A成分)との相溶性に優れ、また架橋剤として用いられるイソシアネートとの相溶性にも優れ、イソシアネートと反応して共架橋となりブリードが生じない等の点から、カルビノール変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイルが好ましい。また、上記変性シリコンオイル(B成分)の変性形態としては、側鎖型、両末端型、片末端型、側鎖両末端型が好ましく、特に好ましくは両末端型である。

【0033】上記変性シリコンオイル(B成分)は、数平均分子量が1,000~20,000の範囲内のものが好ましく、特に好ましくは1,500~10,000の範囲内である。すなわち、上記変性シリコンオイル(B成分)の数平均分子量が1,000未満であると、ブロック共重合体(A成分)との共架橋がうまくできず、オイルがブリードしてきて汚染してしまうからであり、20,000を超えると、ブロック共重合体(A成分)との相溶性が悪化してきて、オイルの分離が生じてくるおそれがあるからである。

【0034】上記変性シリコンオイル(B成分)の配合割合は、上記ブロック共重合体(A成分)100重量部(以下「部」と略す)に対して4~100部の範囲内に設定するのが好ましく、特に好ましくは10~50部の範囲内である。すなわち、上記変性シリコンオイル(B成分)の配合割合が4部未満であると、ブロック共重合体(A成分)との共架橋により得られるゴム弾性が不十分で、柔軟性に欠け、帯電性も劣る傾向がみられ、逆に100部を超えると、ブロック共重合体(A成分)との相溶性が悪化してオイルが分離してくるおそれがあるからである。

【0035】上記変性シリコンオイル(B成分)の代表的な製法としては、つぎの2つがあげられる。

【0036】〔再平衡化反応〕例えば、アミノ変性シリコンオイルやカルボキシ変性シリコンオイルは、これらの官能基(有機基)を含む環状または直鎖状のシロキサンオリゴマーと、ケイ素原子数が約3~5のジメチルサイクリックス(環状体)または直鎖状のジメチルシロキサンオリゴマーを、酸またはアルカリ系触媒の存在下、所定温度で所定時間保持して再平衡化反応を行うことによって、ランダム共重合体を合成することができる。

【0037】〔付加反応〕白金系等の触媒を用い、ポリメチル水素シロキサンにアルケニル基を有する有機化合物を、所定温度で所定時間付加反応させた後、過剰の原料、揮発成分、溶媒等を除去する方法。

【0038】また、上記方法以外に、縮合重合(脱水、脱アルコール、脱塩素等)反応等により合成することも可能である。

【0039】上記特定のブロック共重合体(A成分)お

よび変性シリコンオイル (B成分) とともに用いられる導電剤 (C成分) としては、例えば、導電性酸化チタン、導電性酸化亜鉛、導電性カーボン、導電性酸化錫、酸化鉄、グラファイト等の無機顔料タイプの導電剤や、第四級アンモニウム塩等のイオン導電剤等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0040】上記導電剤 (C成分) の配合割合は、上記ブロック共重合体 (A成分) と変性シリコンオイル (B成分) との合計100部に対して、0.05~20 10 0部の範囲内が好ましく、特に好ましくは1~100部の範囲内である。

【0041】なお、上記導電性組成物には、上記A~C成分に加えて、架橋剤を配合することが好ましい。上記架橋剤としては、例えば、イソシアネート、アミノ樹脂等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0042】上記イソシアネートとしては、特に限定するものではないが、高温時において揮発性のないものが好ましく、具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI)、トリレンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、カルボジイミド変性MDI、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、クルードMDI等のイソシアネート化合物等があげられる。また、これらイソシアネート化合物のアダクト体やビュレット体を用いることができる。さらに、これらイソシアネート化合物を用い、触媒の存在下で反応させて得られるイソシアヌレート環を有するイソシアヌレート体を用いることができる。なかでも、常温下において非常に安定であり、オーバーベーク 30 時に黄変を生じない点から、イソシアヌレート体が好ましい。なお、上記イソシアネートは、ブロック剤を反応させてなるブロックイソシアネートであってもよい。

【0043】上記ブロック剤としては、イソシアネート基をブロックできるものであって、ブロック後加熱することによりブロックが外れるという性質を有するものであれば特に限定するものではないが、揮発性を有する活性水素基含有化合物が好ましい。具体的には、2-エチルヘキサノール等のアルコール類、フェノール、クレゾール、イソニルフェノール等のフェノール類、ε-カ 40 プロラクタム、メチルエチルケトキシム等のオキシム類、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル等の活性メチレン化合物類があげられる。

【0044】上記アミノ樹脂は、ユリア、メラミン、ベンゾグアナミン、アニリン等のアミノ基 ( $-NH_2$ ) を持った化合物に、ホルムアルデヒドを付加縮合反応させて得られる熱硬化性樹脂の総称であり、具体的には、ユリア樹脂、メラミン樹脂、メチロールメラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アニリン樹脂、アセトグアナミン樹脂、ホルムグアナミン樹脂、メチロールグアナミン樹 50

脂等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。これらのなかでもトナー帯電性に優れる点で、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂が好適に用いられる。また、上記アミノ樹脂の平均分子量 ( $M_n$ ) は、200~4,000の範囲内が好ましく、特に好ましくは300~2,500の範囲内である。

【0045】上記架橋剤の配合割合は、上記ブロック共重合体 (A成分) と変性シリコンオイル (B成分) との合計100部に対して、3~50部の範囲内が好ましく、特に好ましくは10~40部の範囲内である。

【0046】なお、上記導電性組成物には、帯電制御剤、安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、補強剤、滑剤、離型剤、染料、顔料、難燃剤等を必要に応じて配合することも可能である。上記帯電制御剤としては、従来から用いられている第四級アンモニウム塩、ホウ酸塩、アジン系 (ニグロシン系) 化合物、アゾ化合物、オキシナフトエ酸金属錯体、界面活性剤 (アニオン系、カチオン系、ノニオン系) 等があげられる。

【0047】上記導電性組成物は、例えば、前記方法に従って得たブロック共重合体 (A成分) に、変性シリコンオイル (B成分) および導電剤 (C成分) を配合し、必要に応じて架橋剤等を配合したものを、サンドミル等で分散することにより得ることができる。

【0048】そして、このようにして得られた導電性組成物は、電子写真機器用導電部材の導電機能部分に用いられる。例えば、電子写真機器用導電部材が、導電性ロールの場合は、その導電層部分 (好ましくは、表層) に用いられ、ブレード部材の場合は、その先端のブレード部分に用いられ、転写ベルトの場合は、表面の転写層等に用いられる。

【0049】本発明の電子写真機器用導電部材としては、例えば、現像ロール、帯電ロール、転写ロール、定着ロール、トナー供給ロール、除電ロール、給紙ロール、搬送ロール、クリーニングロール等のロール部材、現像ブレード、帯電ブレード、クリーニングブレード等のブレード部材、転写ベルト、中間転写ベルト、紙送りベルト等のベルト部材等があげられる。

【0050】本発明の電子写真機器用導電部材としては、例えば、図1に示すように、軸体1の外周面に最内層2が形成され、その外周面に中間層3が形成され、さらにその外周面に表層4が形成されてなる導電性ロールがあげられる。そして、上記導電性組成物は、最内層2、中間層3および表層4のいずれの層形成材料に用いることも可能であるが、表層4用材料として好適に用いられる。

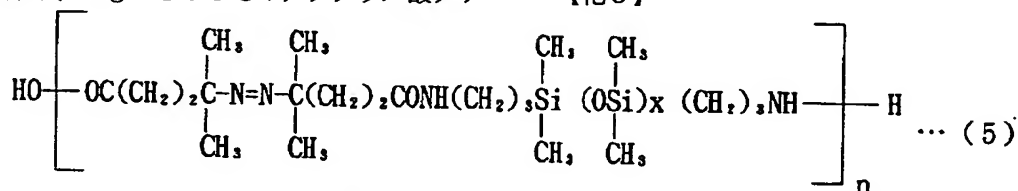
【0051】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0052】

【実施例1】〔中間層用材料の調製〕水素添加アクリロ

ニトリル-ブタジエンゴム (H-NBR) (アクリロニトリル量: 50重量%) 100部と、ステアリン酸0.5部と、亜鉛華 (ZnO) 5部と、カーボンブラック (電気化学工業社製、デンカブラックHS100) 40部と、架橋促進剤BZを1部と、架橋促進剤CZを2部と、硫黄1部とを配合し、混練した後、これを有機溶剤 (MEK) に分散させて中間層用材料を調製した。

【0053】〔表層用材料の調製〕まず、重合開始剤として、下記的一般式(5)で表されるアゾ基含有シリコンポリマー (和光純薬工業社製、VPS-0501、Mn: 約3~4万、ポリシロキサン部分のMn: 約5000) を準備した。そして、このアゾ基含有シリコンポリマー30部と、Tg=105℃のメタクリル酸メチ



〔式中、nおよびxは自然数を表す。〕

【0055】について、上記ブロック共重合体A95部に、アミノ変性シリコンオイル (信越化学工業社製、X-22-161A、Mn: 約3000、両末端型) 5部と、導電剤であるカーボンブラック (電気化学工業社製、デンカブラックHS100) 10部と、架橋剤であるイソシアネート (日本ポリウレタン社製、コロネートL) 20部とを配合し、混練して導電性組成物 (表層用材料) を調製した。

【0056】〔現像ロールの作製〕軸体となる芯金 (直径10mm、SUS304製) をセットした金型内に、最内層用材料として導電性シリコンゴム (信越化学工業社製、X34-264A/B) を充填した後、150℃×30分の条件で加熱架橋を行った。その後、脱型して、軸体の外周面に沿って最内層が形成されたベースロールを作製した。ついで、上記最内層の外周面に、上記中間層用材料を塗布して中間層を形成した。さらに、上記中間層の外周面に沿って上記表層用材料を塗布した後、150℃×60分の条件で加熱架橋を行い、表層を形成した。このようにして、最内層の外周面に中間層が形成され、さらにその外周面に表層が形成された3層構造の現像ロールを作製した。なお、最内層の厚みは5mm、中間層の厚みは20μm、表層の厚みは10μmであった。

【0057】

【実施例2】まず、実施例1と同様にして、ブロック共重合体Aを調製した。ついで、このブロック共重合体A50部に、カルビノール変性シリコンオイル (信越化学工業社製、KF-6003、Mn: 約5000、両末端型) 50部と、導電剤であるカーボンブラック (電気化学工業社製、デンカブラックHS100) 10部と、

架橋剤であるアミノ樹脂 (大日本インキ化学工業社製、スーパーベッカミンJ-820-60) 20部とを配合し、混練して導電性組成物 (表層用材料) を調製した。そして、この導電性組成物 (表層用材料) を用いる以外は、実施例1と同様にして、現像ロールを作製した。

【0054】

【化5】

架橋剤であるアミノ樹脂 (大日本インキ化学工業社製、スーパーベッカミンJ-820-60) 20部とを配合し、混練して導電性組成物 (表層用材料) を調製した。そして、この導電性組成物 (表層用材料) を用いる以外は、実施例1と同様にして、現像ロールを作製した。

【0058】

【実施例3】まず、アゾ基含有シリコンポリマー (和光純薬工業社製、VPS-0501) 20部と、Tg=105℃のメタクリル酸メチル (MMA) 45.5部と、Tg=-55℃のアクリル酸n-ブチル (BA) 27.6部と、Tg=55℃のメタクリル酸2-ヒドロキシエチル (HEMA) 6.8部とを、メチルイソブチルケトン (MIBK) 溶液中、100℃×5時間還流し反応させ、ブロック共重合体B (Mn: 約6.5万、Mw: 約13万) を調製した。なお、このブロック共重合体Bは、アゾ基含有シリコンポリマーから誘導される構造単位(a)と、アクリル系単量体から誘導される構造単位(b)の重量比が、(a)/(b)=20/80であり、アクリル系ポリマー部分のTgが25℃であった。

【0059】について、上記シリコン-アクリルブロック共重合体B70部に、カルビノール変性シリコンオイル (信越化学工業社製、KF-6003、Mn: 約5000、両末端型) 30部と、導電剤であるカーボンブラック (電気化学工業社製、デンカブラックHS100) 10部と、架橋剤であるイソシアネート (日本ポリウレタン社製、コロネートL) 20部とを配合し、混練して導電性組成物 (表層用材料) を調製した。そして、この導電性組成物 (表層用材料) を用いる以外は、実施例1と同様にして、現像ロールを作製した。

## 【0060】

【実施例4】まず、アゾ基含有シリコンポリマー（和光純薬工業社製、VPS-0501）20部と、 $T_g = 105^\circ\text{C}$ のメタクリル酸メチル（MMA）60.5部と、 $T_g = -55^\circ\text{C}$ のアクリル酸n-ブチル（BA）13.5部と、 $T_g = 55^\circ\text{C}$ のメタクリル酸2-ヒドロキシエチル（HEMA）6部とを、メチルイソブチルケトン（MIBK）溶液中、 $100^\circ\text{C} \times 5$ 時間還流し反応させ、ブロック共重合体C（ $M_n$ ：約7万、 $M_w$ ：約12万）を調製した。なお、このブロック共重合体Cは、アゾ基含有シリコンポリマーから誘導される構造単位（a）と、アクリル系単量体から誘導される構造単位（b）の重量比が、 $(a)/(b) = 20/80$ であり、アクリル系ポリマー部分の $T_g$ が $60^\circ\text{C}$ であった。

【0061】について、上記シリコン-アクリルブロック共重合体C80部に、カルビノール変性シリコンオイル（信越化学工業社製、KF-6003、 $M_n$ ：約5000、両末端型）20部と、導電剤であるカーボンブラック（電気化学工業社製、デンカブラックHS100）10部と、架橋剤であるイソシアネート（日本ポリウレタン社製、コロネートL）20部とを配合し、混練して導電性組成物（表層用材料）を調製した。そして、この導電性組成物（表層用材料）を用いる以外は、実施例1と同様にして、現像ロールを作製した。

## 【0062】

【実施例5】まず、アゾ基含有シリコンポリマー（和光純薬工業社製、VPS-0501）10部と、 $T_g = 105^\circ\text{C}$ のメタクリル酸メチル（MMA）28.4部と、 $T_g = -55^\circ\text{C}$ のアクリル酸n-ブチル（BA）54.6部と、 $T_g = 55^\circ\text{C}$ のメタクリル酸2-ヒドロキシエチル（HEMA）7部とを、メチルイソブチルケトン（MIBK）溶液中、 $100^\circ\text{C} \times 5$ 時間還流し反応させ、ブロック共重合体D（ $M_n$ ：約1.5万、 $M_w$ ：約15万）を調製した。なお、このブロック共重合体Dは、アゾ基含有シリコンポリマーから誘導される構造単位（a）と、アクリル系単量体から誘導される構造単位（b）の重量比が、 $(a)/(b) = 10/90$ であり、アクリル系ポリマー部分の $T_g$ が $-15^\circ\text{C}$ であった。

【0063】について、上記シリコン-アクリルブロック共重合体D80部に、カルビノール変性シリコンオイル（信越化学工業社製、KF-6003、 $M_n$ ：約5000、両末端型）20部と、導電剤であるカーボンブラック（電気化学工業社製、デンカブラックHS100）10部と、架橋剤であるイソシアネート（日本ポリウレタン社製、コロネートL）20部とを配合し、混練して導電性組成物（表層用材料）を調製した。そして、この導電性組成物（表層用材料）を用いる以外は、実施例1と同様にして、現像ロールを作製した。

## 【0064】

【実施例6】まず、アゾ基含有シリコンポリマー（和光純薬工業社製、VPS-0501）60部と、メタクリル酸メチル（MMA）9.88部と、アクリル酸n-ブチル（BA）24.1部と、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル（HEMA）6.02部とを、メチルイソブチルケトン（MIBK）溶液中、 $100^\circ\text{C} \times 5$ 時間還流し反応させ、ブロック共重合体E（ $M_n$ ：約7.8万、 $M_w$ ：約13.5万）を調製した。なお、このブロック共重合体Eは、アゾ基含有シリコンポリマーから誘導される構造単位（a）と、アクリル系単量体から誘導される構造単位（b）の重量比が、 $(a)/(b) = 60/40$ であり、アクリル系ポリマー部分の $T_g$ が $-15^\circ\text{C}$ であった。

【0065】について、上記ブロック共重合体E70部に、カルビノール変性シリコンオイル（信越化学工業社製、KF-6003、 $M_n$ ：約5000、両末端型）30部と、導電剤であるカーボンブラック（電気化学工業社製、デンカブラックHS100）10部と、架橋剤であるイソシアネート（日本ポリウレタン社製、コロネートL）20部とを配合し、混練して導電性組成物（表層用材料）を調製した。そして、この導電性組成物（表層用材料）を用いる以外は、実施例1と同様にして、現像ロールを作製した。

## 【0066】

【実施例7】まず、実施例1と同様にして、ブロック共重合体Aを調製した。について、このブロック共重合体A97部に、アミノ変性シリコンオイル（信越化学工業社製、X-22-161A、 $M_n$ ：約3000、両末端型）3部と、導電剤であるカーボンブラック（電気化学工業社製、デンカブラックHS100）10部と、架橋剤であるイソシアネート（日本ポリウレタン社製、コロネートL）20部とを配合し、混練して導電性組成物（表層用材料）を調製した。そして、この導電性組成物（表層用材料）を用いる以外は、実施例1と同様にして、現像ロールを作製した。

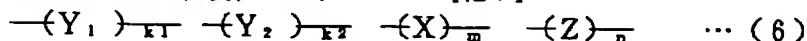
## 【0067】

【実施例8】まず、実施例1と同様にして、ブロック共重合体Aを調製した。について、このブロック共重合体A48部に、カルビノール変性シリコンオイル（信越化学工業社製、KF-6003、 $M_n$ ：約5000、両末端型）52部と、導電剤であるカーボンブラック（電気化学工業社製、デンカブラックHS100）10部と、架橋剤であるイソシアネート（日本ポリウレタン社製、コロネートL）20部とを配合し、混練して導電性組成物（表層用材料）を調製した。そして、この導電性組成物（表層用材料）を用いる以外は、実施例1と同様にして、現像ロールを作製した。

## 【0068】

【比較例1】まず、下記的一般式（6）で表される繰り返し単位から構成された、シリコングラフトアクリル

ポリマー〔Mn：約35,000、ガラス転移温度：0℃、(Z)。部分の含有率：50重量%〕を調製した。そして、このシリコングラフトアクリルポリマー100部に、導電剤であるカーボンブラック（電気化学工業社製、デンカブラックHS100）10部と、架橋剤であるイソシアネート（日本ポリウレタン社製、コロネー



$Y_1$  = アクリル酸イソブチル

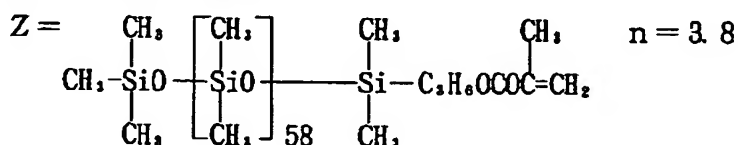
$k_1 = 67$

$Y_2$  = メタクリル酸n-ブチル

$k_2 = 48$

X = メタクリル酸2-ヒドロキシエチル

$m = 16$



#### 【0070】

【比較例2】まず、比較例1と同様にして、シリコングラフトアクリルポリマーを調製した。そして、このシリコングラフトアクリルポリマー70部に、カルビノール変性シリコンオイル（信越化学工業社製、KF-6003、Mn：約5000、両末端型）30部と、導電剤であるカーボンブラック（電気化学工業社製、デンカブラックHS100）10部と、架橋剤であるイソシアネート（大日本インキ化学工業社製、バーノックDN955）20部とを配合し、混練して導電性組成物（表層用材料）を調製した。そして、この導電性組成物（表層用材料）を用いる以外は、実施例1と同様にして、現像ロールを作製した。

#### 【0071】

【比較例3】まず、比較例1と同様にして、シリコングラフトアクリルポリマーを調製した。そして、このシリコングラフトアクリルポリマー55部に、カルビノール変性シリコンオイル（信越化学工業社製、KF-6003、Mn：約5000、両末端型）45部と、導電剤であるカーボンブラック（電気化学工業社製、デンカブラックHS100）10部と、架橋剤であるイソシアネート（大日本インキ化学工業社製、バーノックDN955）20部とを配合し、混練して導電性組成物（表層用材料）を調製した。そして、この導電性組成物（表層用材料）を用いる以外は、実施例1と同様にして、現像ロールを作製した。

#### 【0072】

【比較例4】まず、実施例1と同様にして、ブロック共重合体Aを調製した。ついで、このブロック共重合体A95部に、未変性のジメチルシリコンオイル（信越化学工業社製、KF-96、Mn：約5000）5部と、導電剤であるカーボンブラック（電気化学工業社製、デンカブラックHS100）10部と、架橋剤であるイソ

シアネート（日本ポリウレタン社製、コロネートL）20部とを配合し、混練して導電性組成物（表層用材料）を調製した。そして、この導電性組成物（表層用材料）を用いる以外は、実施例1と同様にして、現像ロールを作製した。

【0069】

【化6】

シアネート（日本ポリウレタン社製、コロネートL）20部とを配合し、混練して導電性組成物（表層用材料）を調製した。そして、この導電性組成物（表層用材料）を用いる以外は、実施例1と同様にして、現像ロールを作製した。

【0073】このようにして得られた実施例品および比較例品を用いて、下記の基準に従い、各特性の評価を行った。これらの結果を、後記の表1および表2に併せて示した。

【0074】〔ロール電気抵抗〕現像ロールの表層の電気抵抗を、図2(A)、(B)に示すようにして測定した。すなわち、図2(A)に示す形状の電極11を、図2(B)に示すロール10の表面上に20箇所形成し、図2(B)に示す測定系により測定した。図において、11aは主電極、11bはガード電極である。なお、電気抵抗は、20箇所の測定値の中央値である。

【0075】〔摩擦係数〕摩擦係数は、図3に示す静動摩擦係数計（協和界面科学社製）を用いて測定した。すなわち、現像ロール21を固定台22の上にセットし、移動速度0.3cm/秒、荷重100gの条件下で測定した。なお、図において、23は鋼球（直径3mm）、24は零点調整天秤、25はロードセル、26は荷重（100g）を示す。

【0076】〔ロール回転トルク〕固定された感光体に現像ロールを押圧接触し、現像ロールをトルクモータで回転させ、その動き始めの電流値を測定した。なお、上記現像ロールを感光体に押圧接触させる際の圧力は、現像ロールの接触部が径方向に0.3mm凹む程度の圧力に設定した。評価は、得られた測定値をトルクに換算し、その算出値が常に3kgf-cm未満を示す場合を○、3kgf-cm未満を示すが初期等に3kgf-cm以上を示す場合を△、常に3kgf-cm以上を示す場合を×とした。

【0077】〔トナー帯電性〕得られた現像ロールを電子写真複写機に組み込み、 $20^{\circ}\text{C} \times 50\% \text{RH}$ の条件下において帯電量を測定した。すなわち、図4に示すように、現像ロール30の表面上に現像剤（トナー）32層を形成し、吸引ポンプ33により現像剤32を吸引しファラデーケージ34により測定した（ファラデーケージ法）。なお、図において、35はフィルター、36は絶縁パイプ、37は電位計、38・39は導体で互いに分離している。

【0078】〔複写画質〕得られた現像ロールを電子写真複写機に組み込み、 $20^{\circ}\text{C} \times 50\% \text{RH}$ の条件下において画像出しを行った。そして、複写初期および5000枚複写後の複写画像の画質を目視により評価した。評価基準は、文字を複写し、複写画像に問題がなく、細線が鮮明に複写されたものを○、かすれやかぶり等が発生したものを×とした。なお、かすれとは、細線がとぎれたものをいい、かぶりとはイメージのないところにトナーが飛んでいるものをいう。

【0079】〔耐久けずれ〕得られた現像ロールを電子写真複写機に組み込み、 $20^{\circ}\text{C} \times 50\% \text{RH}$ の条件下において画像出しを行った。そして、5000枚複写後の、現像ロール端部表面のけずれを目視により評価した。評価基準は、現像ロール端部表面にけずれがみられなかったものを○、現像ロール端部表面が若干けずれて傷がついているものを△、現像ロール端部表面のけずれが著しく、下層（中間層もしくは最内層）が露出してしまうものを×とした。

【0080】〔感光体汚染〕得られた現像ロールを電子写真複写機に組み込み、 $20^{\circ}\text{C} \times 50\% \text{RH}$ の条件下において画像出しを行った。その後、一定時間放置し、再び同条件下において画像出しを行った。評価は、感光体の汚染が複写1枚以内で消えるものを○、複写2～20枚で消えるものを△、複写21枚以上でも消えないものを×とした。

【0081】

【表1】

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
ロール電気抵抗 ( $\Omega$ )		$4.0 \times 10^4$	$7.2 \times 10^4$	$5.2 \times 10^4$	$5.0 \times 10^4$	$5.3 \times 10^4$	$5.5 \times 10^4$
摩擦係数 ( $\mu s$ )		0.18	0.3	0.2	0.19	0.22	0.24
ロール回転トルク		○	○	○	○	○	○
トナー帯電性 ( $\mu C/cm^2$ )		-5.5	-8.9	-6.3	-6	-5.7	-7
複写画質	初 期	○	○	○	○	○	○
	5000枚後	○	○	○	○	○	○
耐久けずれ		○	○	○	○	○	○
感光体汚染		○	○	○	○	○	○

【0082】

【表2】

		実 施 例		比 較 例			
		7	8	1	2	3	4
ロール電気抵抗 ( $\Omega$ )		$3.8 \times 10^4$	$7.5 \times 10^4$	$5.0 \times 10^4$	$1.5 \times 10^4$	$9.5 \times 10^4$	$5.5 \times 10^4$
摩擦係数 ( $\mu s$ )		0.16	0.32	0.18	0.21	0.32	0.25
ロール回転トルク		○	○	△	○	○	△
トナー帯電性 ( $\mu C/cm^2$ )		-5.2	-9.1	-4.2	-7.8	-8.4	-6.0
複写画質	初 期	○	○	○	○	○	×
	5000枚後	○	○	×	×	×	×
耐久けずれ		○	△	○	×	×	△
感光体汚染		○	△	○	×	×	×

【0083】上記結果から、実施例品は、ロール回転トルクが小さく、複写画質、耐久複写画質に優れ、変性シリコーンオイルの染み出しが少ないことがわかる。

【0084】これに対して、比較例品は、いずれも耐久複写画質に劣ることがわかる。特に比較例2、3品は、シリコングラフトアクリルポリマーと、変性シリコーン



ンオイルとの相溶性が悪いため、耐久けずれや、感光体汚染が生じることがわかる。また、比較例 4 品は、未変性のシリコンオイルを用いているため、初期の複写画質に劣り、耐久けずれが悪く、感光体汚染が生じることがわかる。

#### 【0085】

【発明の効果】以上のように、本発明の電子写真機器用導電部材は、アゾ基含有シリコンポリマーから誘導される構造単位と、アクリル系単量体から誘導される構造単位とを有するブロック共重合体（A成分）と、変性シリコンオイル（B成分）と、導電剤（C成分）とを必須成分とする導電性組成物を用いて、導電機能部分が構成されている。そして、上記ブロック共重合体（A成分）は、分子構造中にアゾ基をもつシリコンポリマーから誘導される構造単位（シリコン鎖）と、アクリル系単量体から誘導される構造単位（アクリル鎖）とが直鎖状に連結したブロック構造であるため、変性シリコンオイルを併用した場合でも、ブロック共重合体全体に対する変性シリコンオイルのなじみが良くなり、ブロック共重合体と変性シリコンオイルとの相溶性が向上する。その結果、上記導電性組成物を用いて導電機能部分が構成された本発明の電子写真機器用導電部材は、表面からの変性シリコンオイルの染み出しが少なく、適度な強度と柔軟性の双方を備えているという優れた効果を奏する。

【0086】そして、上記変性シリコンオイル（B成分）の配合割合を特定の範囲内に設定すると、上記ブロック共重合体（A成分）との相溶性が良好となり、強度と柔軟性のバランスが特に良好となる。

【0087】また、上記ブロック共重合体（A成分）に

10

20

30

ラス転移温度を特定の範囲内に設定するか、もしくは分子構造中にアゾ基をもつシリコンポリマーから誘導される構造単位（a）と、アクリル系単量体から誘導される構造単位（b）の重量比を特定の範囲内に設定すると、シリコン成分の持つ長所とアクリル成分の持つ長所のみが現れ、強度、柔軟性、耐久性等が向上する。

【0088】さらに、上記A成分～C成分に加えて、特定の架橋剤を含有してなる導電性組成物を用いると、電子写真機器用導電部材の強度が向上する。

【0089】また、上記導電性組成物を用いて表層を形成してなる導電性ロールは、複写画質や耐久複写画質等に優れている。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の電子写真機器用導電部材の一例である導電性ロールを示す断面図である。

【図 2】（A）は現像ロールの電気抵抗を測定する際にロール表面に形成する電極の形状を示す説明図、（B）はそれを用いての現像ロールの電気抵抗値の測定系を示す説明図である。

【図 3】静動摩擦係数計による摩擦係数の測定方法を示す説明図である。

【図 4】トナー帯電性の測定方法を示す説明図である。

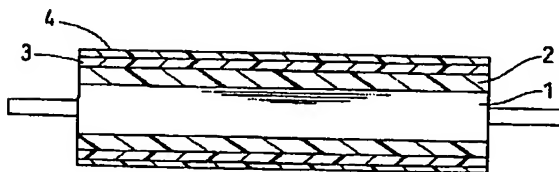
【図 5】シリコングラフトアクリルポリマーの構造を示す模式図である。

【図 6】ブロック共重合体の構造を示す模式図である。

#### 【符号の説明】

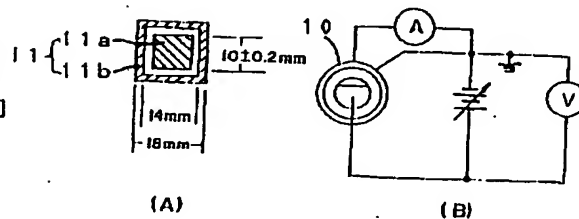
- 1 軸体
- 2 最内層
- 3 中間層
- 4 表層

【図 1】

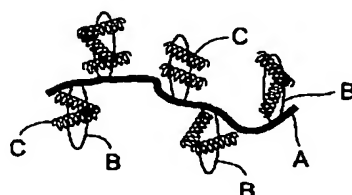


- 1 : 軸体
- 2 : 最内層
- 3 : 中間層
- 4 : 表層

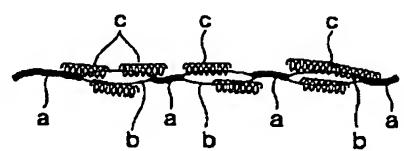
【図 2】



【図 5】

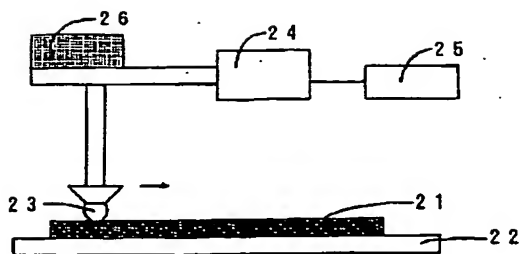


【図 6】

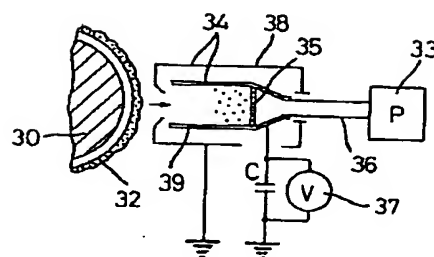




【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 08 L 61/20		C 08 L 61/20	3 J 103
83/04		83/04	4 J 002
F 16 C 13/00		F 16 C 13/00	A 4 J 034
			E 4 J 100
G 03 G 15/02	1 0 1	G 03 G 15/02	1 0 1
15/08	1 1 2	15/08	1 1 2
	5 0 1		5 0 1 B
			5 0 1 D
	5 0 4		5 0 4 A
15/16		15/16	
	1 0 3		1 0 3
21/06		21/00	3 1 2
21/10			3 1 8
			3 4 0

(72) 発明者 吉田 祐馬  
愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内

F ターム(参考) 2H035 AA15  
2H077 AA15 AC04 AD06 AD13 FA13  
FA25 GA03  
2H134 HA17 HD19 KD04 KD07 KD12  
KD16 KH15 KJ05  
2H171 FA10 FA11 FA13 FA17 FA18  
GA25 QB03 QB07 QB47 QC03  
QC05 QC14 QC22 QC23 QC25  
QC28 UA03 UA10 UA22 XA02  
XA03 XA06  
2H200 FA02 HA02 HA28 HB12 HB14  
HB45 HB46 JA25 JA26 JB06  
JB45 JB46 JC03 KA25 KA26  
MA02 MA03 MA04 MA17 MA20  
MB01  
3J103 AA02 AA14 AA85 FA02 GA64  
GA74 HA20 HA41 HA47  
4J002 BG04W CC133 CC163 CC183  
CC193 CP03X CP17W DA026  
DA036 DE096 DE106 DE116  
DE136 EN136 FD116 GQ00  
GQ02  
4J034 DA01 DA02 DC50 DD11 HA01  
HA07 HB05 HC01 HC12 HC18  
HC46 HC52 HC61 HC64 HC71  
HD03 HD04 HD05 HD12  
4J100 AJ02P AL03P AL04P AL05P  
AL08P AL19P AL24P AM15P  
AM21P BA03P BA05P BA15P  
BA31P BA40P BA76P BB01P  
BC04P BC09P BC43P BC49P  
BC65P FA03

BEST AVAILABLE COPY